

# **Neuartige Sonnenschutzsysteme für Kosmetik und Pharmazie auf der Basis photochromer Substanzen**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von  
Matthias Beckmann  
aus Hildesheim

1. Referent: Prof. Dr. S. Schulz

2. Referent: Prof. Dr. H. Hopf

eingereicht am: 14. August 2003

Disputation am: 27. Oktober 2003

Druckjahr: 2003

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

#### Publikation

M. Beckmann, H. Nerenz, K. Schrader, W. Grahn<sup>†</sup>, *Euro Cosmetics* **2003**, 3, 16-22: *New Sunscreen Systems For Cosmetic And Pharmaceutical Applications Based On Photochromic Compounds.*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1999 bis Februar 2002 am Institut für Organische Chemie an der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Grahn<sup>†</sup> (2001) angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Grahn danke ich für die Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, sowie die stete Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hopf und Herrn Prof. Dr. S. Schulz, möchte ich danken, dass sie mir ermöglicht haben, das Thema im geordneten Rahmen nach Herrn Grahns Tod abzuschließen.

Meinem Kooperationspartner bei dem Projekt, der Creachem GmbH, möchte ich für die Aufnahme der Sonnenlichtspektren und Unterstützung bei technischen Fragestellungen, auf dem Gebiet der Sonnencremeentwicklung, danken.

Die Arbeit wurde durch das BMWi über die AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.) gefördert.

**In memoriam**  
**Prof. Dr. Walter Grahn**  
**(1942 – 2001)**

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Problemstellung .....	8
3. Screening der literaturbekannten Verbindungen .....	9
3.1. Perimidine .....	10
3.2. Spiroindole .....	11
3.3. Diarylethene .....	12
4. Optimierungsphase A .....	17
4.1. Variation der Ethenbrücken .....	17
4.2. Variation der Phenylgruppe des Heterocyclus .....	19
4.3. Variation des Heteroatoms im Aromaten .....	20
4.4. Variation des Alkylrestes in 2-Position .....	21
4.5. Diskussion der UV-Daten .....	24
4.6. Das Schaltverhalten der Moleküle vom Typ 2 .....	30
4.7. Reversibilität des Schaltverhaltens .....	33
5. Optimierungsphase B .....	35
5.1. Verlängerung des $\pi$ -Systems .....	35
5.2. Variation der Ethenbrücke .....	40
5.3. Asymmetrische Variation des Heteroaromaten .....	41
5.4. Symmetrische Variation des Heteroaromaten .....	42
5.5. Zusammenfassung .....	43
5.6. Diskussion der UV-Daten .....	47
5.7. Vergleich mit einem konventionellen Sonnenschutzmittel .....	54
5.8. Sonnenlichtspektrum von Zielmolekül <b>53</b> .....	56
6. Stabilitätsuntersuchungen .....	58
6.1. Fluoreszenz und Stokes-Shift .....	58
6.2. Photostabilität .....	63
6.3. Langzeitstabilität .....	65
7. Abschließende Bewertung .....	67
8. Spektrenaufnahme .....	68
9. Syntheseprinzipien .....	69
9.1. Synthese der Heteroaromaten .....	69
9.1.1. Literaturbekannte Heteroaromaten .....	70
9.1.2. Neue Heteroaromaten .....	73
9.1.2.1. Verlängerung des $\pi$ -Systems .....	73
9.1.2.2. Blockieren der 3-Position durch einen Alkylrest .....	75
9.2. Synthese der Brücke .....	76
9.2.1. Brückenbildung .....	77
9.2.1.1. Brückenbildung durch Friedel-Crafts-Acylierung .....	77
9.2.1.2. Brückenbildung durch eine Organolithium-Reaktion .....	83

9.2.2. Fünfringbildung.....	85
9.2.2.1. Direkteinführung des Fünfrings.....	85
9.2.2.2. Umsetzung der Diketone .....	87
10. Experimenteller Teil .....	92
10.1. Arbeitsmittel, Geräte, Techniken und Danksagung.....	92
10.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....	94
10.3. Heteroaromaten.....	96
10.3.1. 2-(4'- <i>n</i> -Butylphenyl)-benzo[ <i>b</i> ]furan ( <b>149</b> ).....	96
10.3.2. 2-(4'- <i>n</i> -Butylphenyl)-benzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>150</b> ) .....	97
10.3.3. 2- <i>tert</i> -Butyl-7-brombenzo[ <i>b</i> ]furan ( <b>90</b> ).....	98
10.3.4. 2- <i>tert</i> -Butyl-7-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan ( <b>48</b> ) .....	99
10.3.5. 2-(4'- <i>n</i> -Butylphenyl)-3-iodbenzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>151</b> ) .....	100
10.3.6. 2-(4'- <i>n</i> -Butylphenyl)-3-methylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>152</b> ) .....	100
10.3.7. 2- <i>n</i> -Hexyl-3- <i>n</i> -propylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>153</b> ) .....	101
10.3.8. 2- <i>n</i> -Hexyl-3-iodbenzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>154</b> ).....	102
10.3.9. 2- <i>n</i> -Hexyl-3-methylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>155</b> ).....	103
10.3.10. 2,3-Di- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen ( <b>156</b> ).....	104
10.3.11. 2- <i>iso</i> -Propyl-3-brombenzo[ <i>b</i> ]furan ( <b>157</b> ) .....	105
10.4. Diketon-Derivate .....	106
10.4.1. 1,5-Di-(2'- <i>n</i> -methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)-pentan-1,5-dion ( <b>158</b> ) .....	106
10.4.2. Perfluoro-1,5-di-(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>159</b> ).....	107
10.4.3. 1,5-Di-(2'- <i>n</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>160</b> ).....	107
10.4.4. Perfluoro-1,5-di-(2'- <i>n</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>161</b> ) .....	108
10.4.5. 1,5-Di-(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>162</b> ) .....	109
10.4.6. 1,5-Di-(2'- <i>iso</i> -propylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>163</b> ) .....	110
10.4.7. 1,5-Di-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>164</b> ) .....	111
10.4.8. Perfluoro-1,5-di-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>165</b> ).....	112
10.4.9. Perfluoro-1,5-di-(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>166</b> ) .....	112
10.4.10. 1,5-Di-(2'- <i>iso</i> -propylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>167</b> ) .....	113
10.4.11. 1,5-Di-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>41</b> ) .....	114
10.4.12. 1,5-Di-(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>168</b> ).....	115
10.4.13. Perfluoro-1,5-di-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>169</b> ) .....	116
10.4.14. 1,5-Di-(2'-[4'- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>170</b> ) .....	116
10.4.15. 1,5-Di-(2'-[4'- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>171</b> ).....	117
10.4.16. 1,5-Di-(2'- <i>tert</i> -butyl-7'-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan-4'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>49</b> ) .....	118
10.4.17. 1,5-Di-(2'- <i>iso</i> -propylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>172</b> ) .....	119
10.4.18. 1,5-Di-(2'- <i>iso</i> -propylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>173</b> ) .....	120
10.4.19. 1,5-Di-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-3'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>174</b> ) .....	121
10.4.20. 1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl),5-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>121</b> ) .....	122

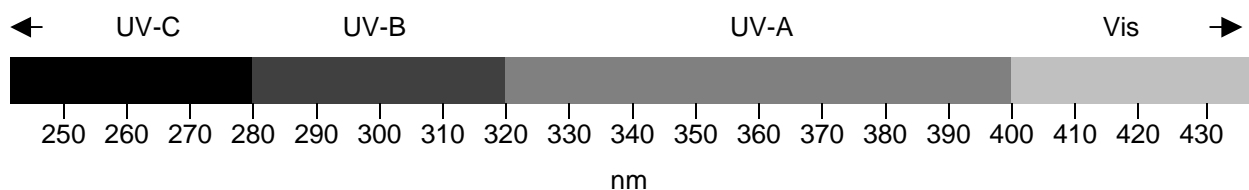
10.4.21. Perfluoro-1-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-6'-yl),5-(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion ( <b>123</b> ) .....	124
10.5. Cyclopenten-Derivate .....	124
10.5.1. 1,2-Bis(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)cyclopenten ( <b>30</b> ).....	124
10.5.2. 1,2-Bis(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>32</b> ) .....	125
10.5.3. 1,2-Bis(2'- <i>n</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)cyclopenten ( <b>31</b> ) .....	126
10.5.4. 1,2-Bis(2'- <i>n</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>33</b> ) .....	127
10.5.5. 1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-3'-yl)cyclopenten ( <b>34</b> ) .....	128
10.5.6. 1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>43</b> ) .....	129
10.5.7. 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>57</b> ) .....	130
10.5.8. 1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>51</b> ) .....	131
10.5.9. 1,2-Bis(2'- <i>iso</i> -propylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>56</b> ) .....	132
10.5.10. 1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>58</b> ).....	133
10.5.11. 1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>60</b> ).....	134
10.5.12. 1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>53</b> ) .....	135
10.5.13. 1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>53*</b> ) [bestrahlt] .....	136
10.5.14. 1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>59</b> ) .....	137
10.5.15. 1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2',3'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>52</b> ).....	138
10.5.16. 1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl-7'-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan-4'-yl)cyclopenten ( <b>50</b> ).....	139
10.5.17. 1,2-Bis(2'-[4'- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>47</b> ).....	140
10.5.18. 1,2-Bis(2'-[4'- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>61</b> ) .....	141
11. Anhang A: UV-Spektren in Cyclohexan.....	143
12. Anhang B: UV-Spektren in Methanol .....	152
13. Anhang C: Fluoreszenz-Spektren.....	161
14. Anhang D: Röntgenstrukturen .....	166
14.1. 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>57</b> ).....	166
14.2. 1,5-Di-(2'- <i>tert</i> -butyl-7'-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan-4'-yl)-pentan-1,5-dion ( <b>49</b> ) .....	169
14.3. 1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-3'-yl)cyclopenten ( <b>34</b> ) .....	171
15. Literaturverzeichnis.....	174



## 1. Einleitung

Sonnenbaden ist schön. Es macht nicht nur Spaß, sondern ist auch noch gesund, denn es kommt unter Einfluss der Sonnenstrahlung z. B. zur Vitamin-D-Produktion in der Haut.<sup>[1]</sup> Vitamin D ist wichtig für den Calcium- und Phosphatstoffwechsel. Übermäßiger Sonnenkonsum hingegen kann zu schwerwiegenden Hautschäden, wie z. B. Hautkrebs, führen.<sup>[2]</sup> Daher ist der Mensch insbesondere beim Sonnenbaden auf Sonnenschutzmittel angewiesen. In Zukunft wird sich der Mensch aufgrund des fortschreitenden Abbaus der Ozonschicht vermutlich verstärkt vor der Sonnenstrahlung schützen müssen.

Die konventionellen Sonnenschutzmittel aber blocken häufig die Sonnenstrahlung einfach ab. Ideal hingegen wäre ein Sonnenschutzmittel, welches einerseits die Haut schützt, andererseits aber genügend Sonnenbestrahlung auf die Haut durchlässt, um damit auch die positiven Effekte zu nutzen. UV-Sonnenstrahlung setzt sich zusammen aus UV-C-Strahlung (100 – 280 nm), die von der Erdatmosphäre absorbiert und dadurch für die Lebewesen auf der Erdoberfläche unschädlich gemacht wird, UV-B-Strahlung (280 – 320 nm) und UV-A-Strahlung (320 – 400 nm).



**Abbildung 1:** Wellenlängenbereiche der UV-B- und UV-A-Strahlung.

UV-B-Strahlung wird in den Zellen der Oberhaut direkt von der DNA absorbiert und führt dort zur Zerstörung der Zellen.<sup>[3,4]</sup> Die Zellbruchstücke wirken entzündungsfördernd und erzeugen die typische Rötung des Sonnenbrands (Erythembildung). Weiterhin regt diese Entzündung einen Reparaturmechanismus an, durch den die beschädigten Zellen abgebaut und ersetzt werden. Läuft dieser Reparaturmechanismus fehlerhaft ab, kann Hautkrebs entstehen.<sup>[2]</sup>

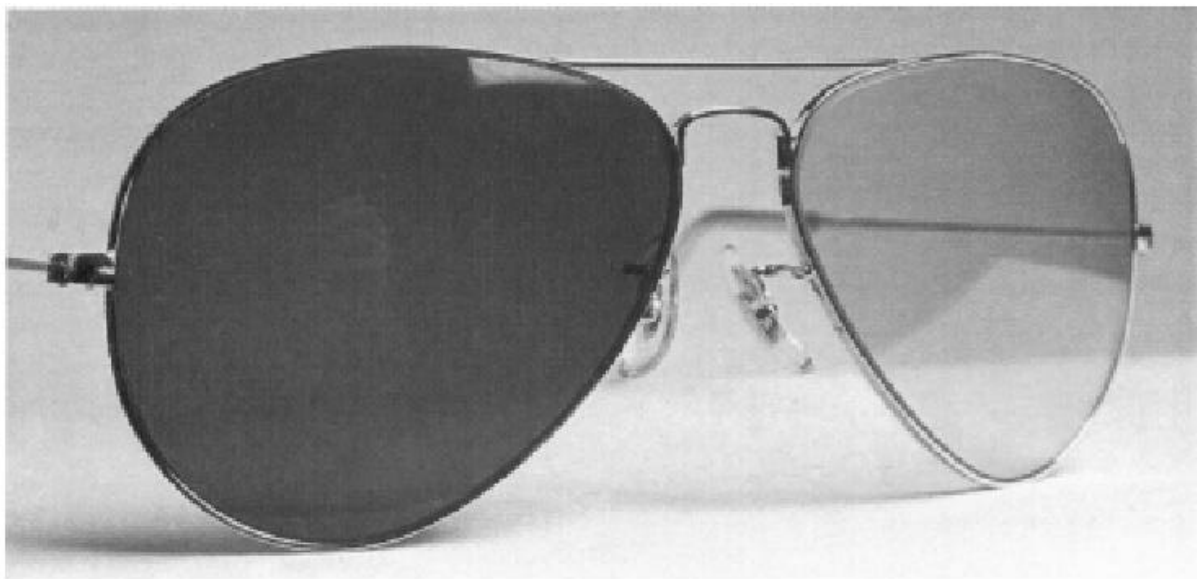
Als für die menschliche Haut am gefährlichsten ist die Sonnenstrahlung um die Wellenlänge 308 nm (UV-B) anzusehen, da diese noch in hinreichendem Maße von der Erdatmosphäre durchgelassen wird. Kurzwelligere Sonnenstrahlung wird von der Ozonschicht absorbiert. Langwelligere Strahlung ist zu energiearm, um die gefährlichsten Photoreaktionen auf der Haut auszulösen.<sup>[5]</sup>

Die UV-A-Strahlung kann ebenfalls Krebs indirekt über Singulett-Sauerstoff-Bildung erzeugen.<sup>[6]</sup> Die UV-A-Strahlung vermag auch in die tieferen Hautschichten einzudringen, da sie von den Molekülen an der Hautoberfläche zu wenig absorbiert wird. Die Absorption findet an den Blutgefäßen und dem Bindegewebe statt. Kurzfristig kann es durch Schädigung in diesem Bereich zu Sonnenallergie kommen und langfristig führt eine Veränderung in diesem Gewebereich zu „Hautalterung“.<sup>[2]</sup>

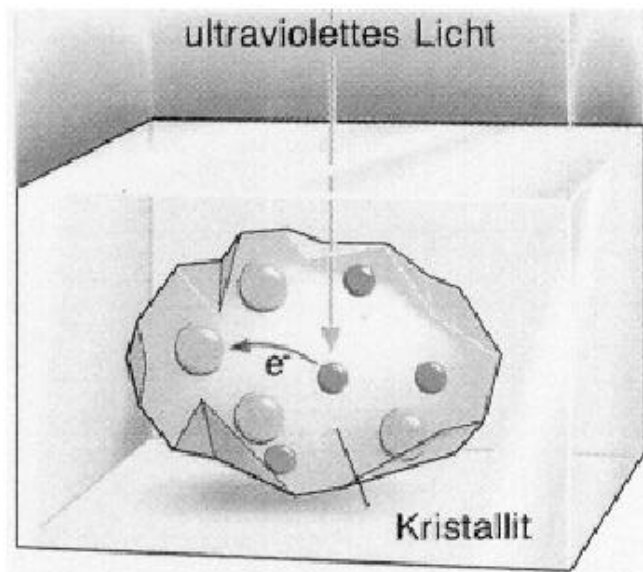
Der menschliche Organismus verfügt über wirksame körpereigene Schutzmaßnahmen gegen die gefährlichen Folgen von Sonnenstrahlung. Dieser Eigenschutz der menschlichen Haut wird schon durch geringe Mengen an Sonnenstrahlung aktiviert. Die Hautbräunung wird durch UV-B-Strahlung initiiert (Melaninbildung) und durch UV-A-Strahlung (Dunkelung des vorhandenen Melanins) abgeschlossen. Sonnenbräune schützt vor UV-A-Strahlung. Hautverdickung, ähnlich der Hornhautbildung, wird ebenfalls durch UV-B-Strahlung ausgelöst und schützt den Menschen vor dieser gefährlichen Strahlung.<sup>[2]</sup>

Die heutigen Sonnenschutzmittel haben einen „starren“ Schutzfaktor. Sie schützen vor der Strahlung, verhindern aber den Aufbau des körpereigenen Sonnenschutzes. Wird die Anwendung eines konventionellen Sonnenschutzmittels abgesetzt, verfügt die Haut kaum über mehr Schutz als zu Beginn der Anwendung. Der Mensch ist beständig auf wiederholte Verwendung des Sonnenschutzmittels angewiesen.

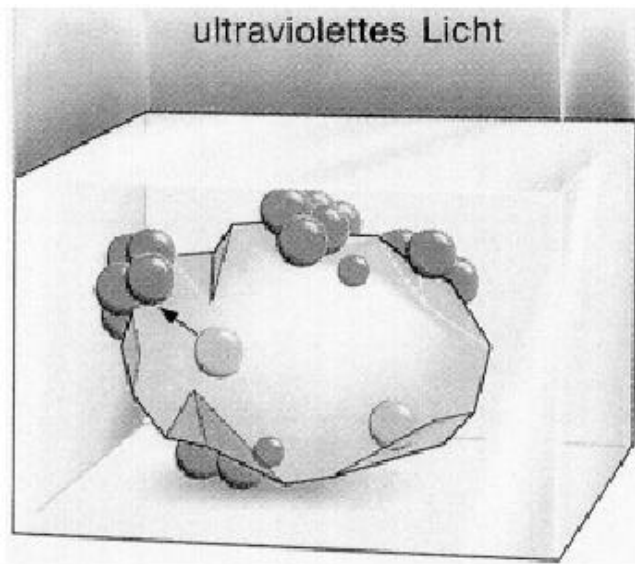
Wünschenswert wäre ein „intelligentes“, variables Sonnenschutzmittel, welches sich der Stärke der Sonnenstrahlung anpasst. Einerseits sollte es einen guten Schutz vor intensiver Sonnenstrahlung bieten und andererseits bei schwacher Sonnenstrahlung genügend Sonnenlicht zur Haut durchlassen, um die Ausbildung des Selbstschutzes zu aktivieren. Das Prinzip dieses Sonnenschutzmittels entspricht dem der selbsttönenden, adaptiven Sonnenbrille, die bei hellem Licht abdunkelt.<sup>[7]</sup>



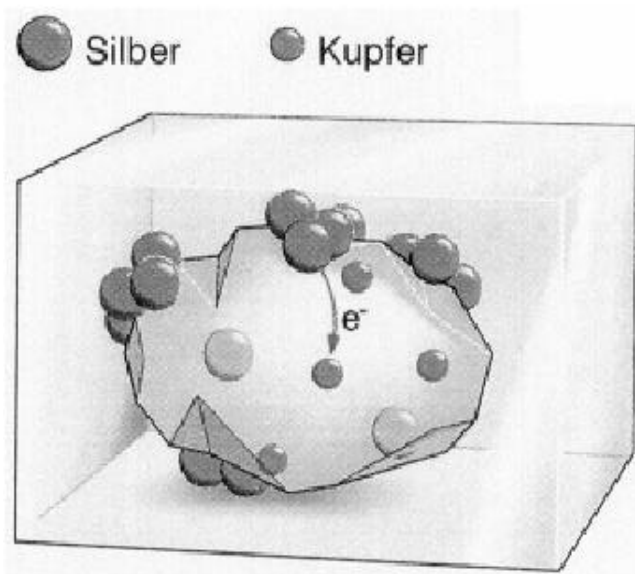
**Abbildung 2:** Photochrome Gläser werden hauptsächlich für selbsttönende Sonnenbrillen verwendet. Hier ist selektiv eines der beiden Gläser ultravioletttem Licht ausgesetzt worden.<sup>[8]</sup>

Das Prinzip der adaptiven Sonnenbrille.<sup>[8]</sup>

Gleichmäßig im Glas verteilt befinden sich Silberhalogenidkristalle, die mit Kupfer dotiert sind. Ein Silber-Ion nimmt das bei UV-Bestrahlung von einem Kupfer-Ion abgegebene Elektron ( $e^-$ ) auf.



Die durch Elektronenaufnahme neutralisierten Silberatome lagern sich zu Körnern zusammen, die sichtbares Licht absorbieren und so das Glas dunkel färben.



Nach Ende der Bestrahlung erhält das Kupfer sein Elektron zurück, und die Silberkörnchen verwandeln sich wieder in nichtabsorbierende Silberhalogenidkristalle. Das Glas wird klar.

Konventionelle Sonnenschutzmittel verfolgen unterschiedliche Strategien, um die Haut vor Sonnenstrahlung zu schützen. So gibt es einerseits anorganische Sonnencremebestandteile, wie z. B.  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZnO}_2$ , welche die UV-Strahlung reflektieren (physikalische Sonnenschutzmittel).<sup>[9]</sup> Andererseits können Sonnenschutzmittel die UV-Strahlung auch absorbieren (chemische Sonnenschutzmittel).<sup>[10]</sup> Hierunter fallen vor allem die organischen Sonnenschutzmittel, von denen die wichtigsten Verbindungsklassen in **Tabelle 1** aufgeführt sind.

**Tabelle 1:** Die wichtigsten organischen Sonnenschutzmittel.<sup>[11]</sup>

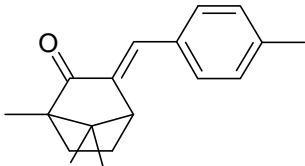
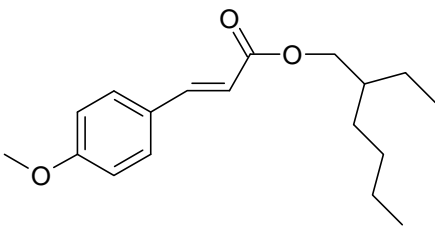
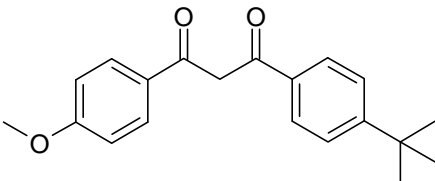
<u>Chemische Klasse</u>	<u>UV-Absorptionsspektrum</u>	<u>Beispiel</u>
Anthranilate	UV-A	Menthylantranilat
Benzophenone	UV-A	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
Campher	UV-B	4-Methylbenzylidencampher ( <b>1</b> )
Cinnamate	UV-B	Ethylhexylmethoxycinnamat ( <b>2</b> )
Dibenzoylmethane	UV-A	Butylmethoxydibenzoylmethane ( <b>3</b> )
PABA <sup>[a]</sup> & Ester	UV-B	2-Ethylhexyl-N,N-dimethyl PABA
Salicyate	UV-B	2-Ethylhexylsalicylat

Die Struktur und den Handelsnamen der hervorgehobenen Verbindungen zeigt **Tabelle 2**.

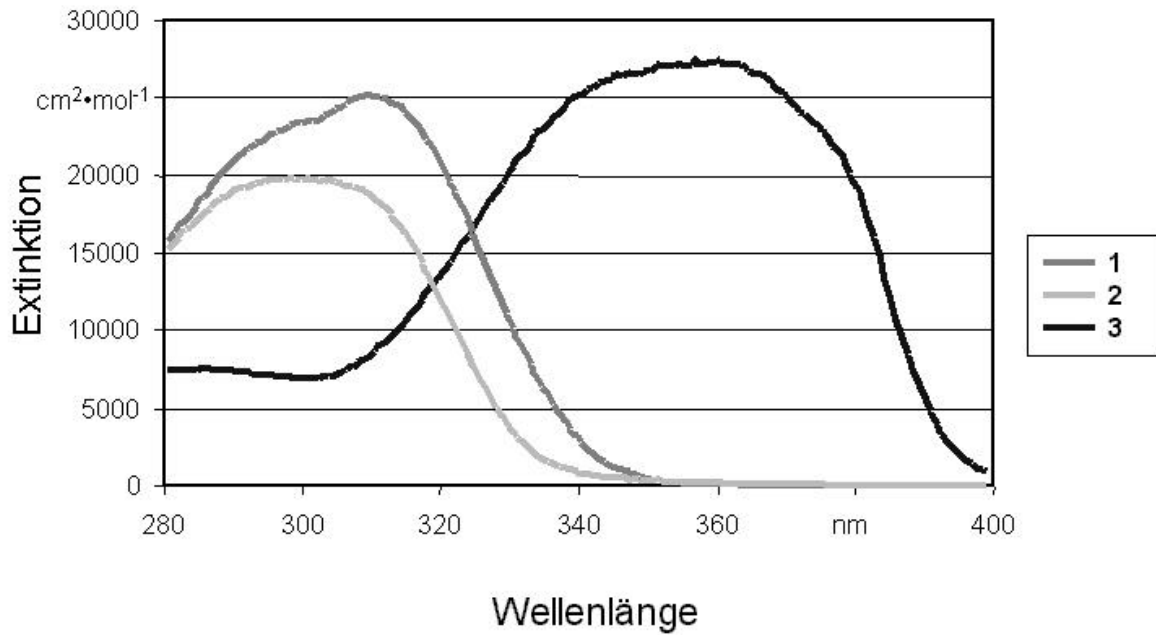
---

<sup>a</sup> : PABA = p-aminobenzoic acid

Tabelle 2: Kommerzielle kosmetische UV-Filter

<u>Struktur:</u>	<u>Handelsname / Hersteller:</u>
 <b>1</b>	Eusolex 6300 (Merck, Darmstadt) UV-B-Filter
 <b>2</b>	Neo Heliopan AV (Haarmann & Reimer) UV-B-Filter
 <b>3</b>	Parsol 1789 (Roche) UV-A-Filter

Das Absorptionsverhalten von **1**, **2** und **3** ist in **Abbildung 3** dargestellt.

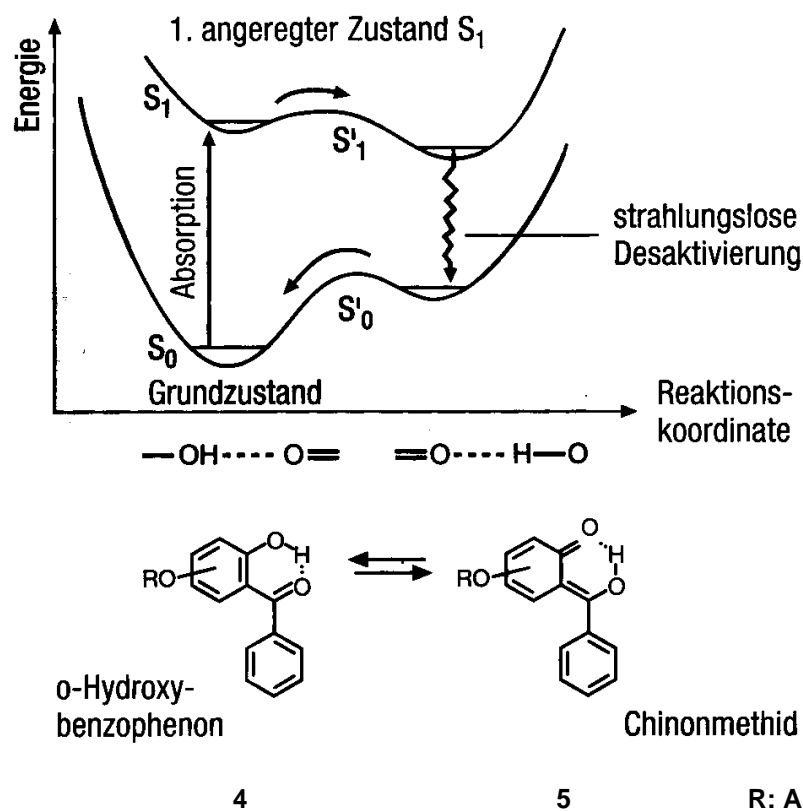


**Abbildung 3:** UV-Spektren ausgewählter kommerzieller UV-Filter **1**, **2** und **3** in Ethanol

In **Abbildung 3** sind die Absorptionsbereiche (UV-A oder UV-B) der Wirksubstanzen zu erkennen. **1** und **2** sind UV-B-Absorber und **3** bietet Schutz vor UV-A-Strahlung. Während die beiden UV-B-Absorber als eigenständige Sonnenschutzmittel dienen können, da sie vor der sehr gefährlichen UV-B-Strahlung schützen, ist **3** als ein Additiv zu sehen, welches einer Sonnencreme einen zusätzlichen Schutz vor UV-A-Strahlung bietet.

Allerdings reicht die Absorption der gefährlichen hochenergetischen Sonnenstrahlung nicht aus. Ähnlich wie das Prinzip eines Blitzableiters muss die Strahlung unschädlich gemacht werden, da sie sonst radikalische Prozesse (Photooxidation) auslösen kann, welche zu den erwähnten Hautschäden führen (s. o.). Diese „Blitzableiterfunktion“ erfolgt über sehr schnelle, kontrolliert ablaufende Prozesse wie z.B. Protonenumlagerung oder *Cis-Trans*-Isomerisierungen.<sup>[11]</sup>

Diese Prozesse müssen schneller als eine mögliche hochkonzentrierte Energieabgabe an andere Moleküle erfolgen, da es sonst bei diesen zu selbstzerstörenden Prozessen kommen kann. Es ist unbedingt erforderlich, dass ein Sonnenschutzmittel, welches Strahlung absorbiert, diese Energieabbauvorgänge ermöglicht. Die folgende Grafik (**Abbildung 4**) zeigt die Energieumwandlung bei einem konventionellen Sonnenschutzmittel aus der Klasse der Benzophenone.

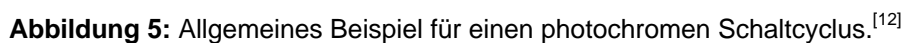


**Abbildung 4:** Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung bei den o-Hydroxybenzophenonen.<sup>[5]</sup>  
(Die Abbildung wurde aus der Literatur übernommen.)

Das o-Hydroxybenzophenon **4** wird durch Absorption von Sonnenlichtbestrahlung energetisch vom Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Zustand  $S_1$  angehoben. Hieraus wandelt es sich in den 1. angeregten Zustand des Moleküls **5** um, welches sich dann über den Grundzustand des Moleküls **5** zurück in **4** wandelt. Der Abbau der Energie, die das Molekül **4** in einem Schritt aufnimmt erfolgt also über drei Schritte. Bei jedem dieser Schritte wird wesentlich weniger Energie freigesetzt als bei der Energieaufnahme. Durch dieses Prinzip kann die energetisch hochkonzentrierte Sonnenstrahlung als ungefährliche Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben werden.

Das charakteristische an photochromen Substanzen, die in dieser Arbeit auf ihre Eignung als Sonnenschutzmittel überprüft werden sollen, ist eine Änderung der Molekülgeometrie („Schalten“, s. **Abbildung 5**), und damit Änderung des Absorptionsverhaltens, durch Lichteinwirkung. Hier wird die nahe Verwandtschaft zu strahlungsabsorbierenden Sonnenschutzmitteln deutlich. Läuft das Schalten der Photochrome ausreichend schnell ab, so kann der Vorgang wie bei Sonnenschutzmitteln zur strahlungslosen Desaktivierung genutzt werden.

In der vorliegende Arbeit wurde versucht, ein adaptives Sonnenschutzmittel zu entwickeln, welches Schutz vor starker UV-Strahlung bietet, aber nicht die positive Wirkung des Sonnenlichtes auf die Haut verhindert. Hierzu sollten Substanzen, die bei Bestrahlung ihr Absorptionsverhalten reversibel ändern (photochrome Substanzen) verwendet werden. Die Veränderung der Absorption muss durch Sonnenstrahlung ausgelöst werden und zu einer erhöhten Absorption in dem für den Menschen schädlichen UV-Wellenlängenbereich (280 – 320 / 400 nm) führen. Wünschenswert wäre, dass die Substanzen nicht thermochrom reagieren. Der Schaltprozess soll nur durch Lichteinstrahlung ausgelöst werden. Außerdem müssen die Substanzen stabil gegen UV-Licht, Luft und Wasser sein, um damit einen dauerhaften UV-Schutz beim Einsatz im Sonnenschutzmittel zu ermöglichen. Die Zahl der möglichen reversiblen Änderungen des Absorptionsverhaltens (Schaltzyklenzahl) soll sehr hoch sein (ca. 10.000 – 20.000 mal).



Zuerst sollten literaturbekannte Verbindungen auf ihre Eignung als photochrome Sonnenschutzmittel untersucht werden. Die interessantesten Vertreter werden nach den oben genannten Kriterien ausgewählt. Anschließend wird durch gezielte synthetische Veränderungen versucht, die Verbindungen für die Anwendung zu optimieren (s. Kap. 4. und Kap. 5.).

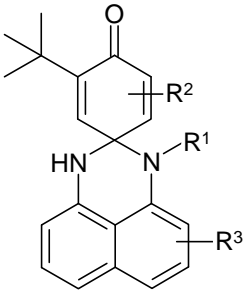
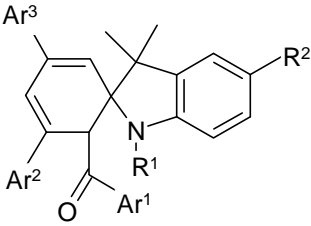
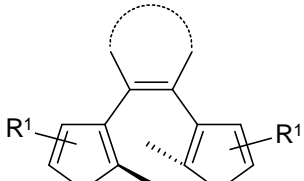
Anders als bei den üblichen synthetischen Arbeiten in der Organischen Chemie war das Ziel dieser Arbeit nicht, ein Molekül mit definierter Struktur herzustellen. Vielmehr wurden ausgewählte Eigenschaften, die das Molekül haben sollte, vorgegeben und andere ergaben sich aus nachfolgenden Untersuchungen. Die Struktur des Zielmoleküls kristallisierte sich erst während der Arbeit heraus.



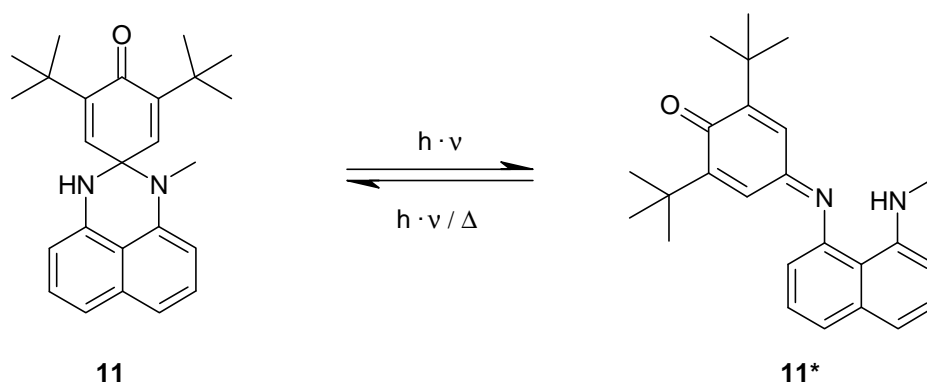
### 3. Screening der literaturbekannten Verbindungen

Aus den photochromen Substanzklassen wurden zunächst diejenigen ausgewählt, die nach Literatur-UV-Spektren über die gewünschten Absorptionseigenschaften (s. Kap. 2.) verfügen.<sup>[13,14,15]</sup> Hierunter fallen die Perimidine **8**, Spiroindole **9** und Diarylethene **10**. Diese drei Substanzklassen sollen im Folgenden näher betrachtet werden, im Hinblick darauf, ob sie für die Entwicklung neuer Sonnenschutzmittel in Frage kommen. Dazu wurden Vertreter der drei Substanzklassen durch einen Sonnenlichtsimulator mit dem kompletten UV-Sonnenlichtspektrum (280 – 400 nm) bestrahlt. Der Vorteil bei dieser Untersuchungsmethode ist, dass sie realistische Bedingungen für die Untersuchung eines Sonnenschutzmittels simuliert. Des weiteren wurden Informationen aus der Literatur zur Klärung der Fragestellung herangezogen. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen diskutiert.

**Tabelle 3:** Für die Anwendung als Sonnenschutzmittel aussichtsreiche Photochrome

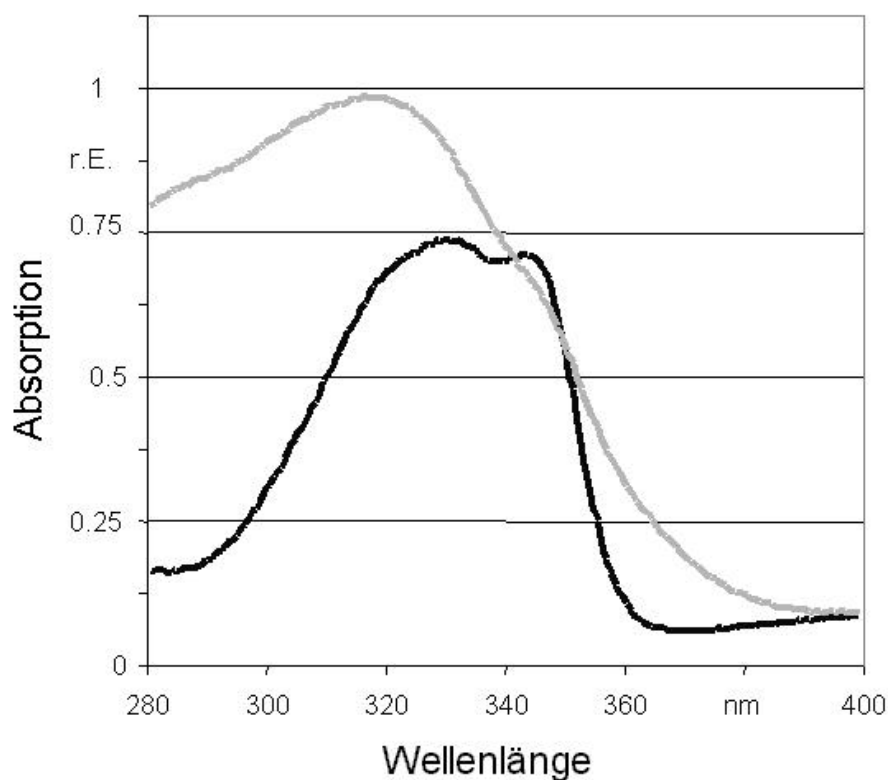
<u>Perimidine</u>	<u>Spiroindole</u>	<u>Diarylethene</u>
<p>R<sup>1</sup>: Alkylrest. R<sup>2</sup>: Alkyl- oder Arylrest. R<sup>3</sup>: Alkylrest oder Halogenid</p>  <p style="text-align: center;"><b>8</b></p>	<p>R<sup>1</sup>: Alkyl- oder Arylrest. R<sup>2</sup>: H, Br, NO<sub>2</sub>.</p>  <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	<p>X,Y: O, S, NR. R<sup>1</sup>: Alkyl- oder Arylrest.</p>  <p style="text-align: center;"><b>10</b></p>

## 3.1. Perimidine



**Abbildung 6:** Schaltverhalten der Perimidine am Beispiel von 2,3-Dihydro-2-spiro-4'-(2',6'-di-*tert*-butylcyclohexadien-2',5'-on)-perimidin **11**

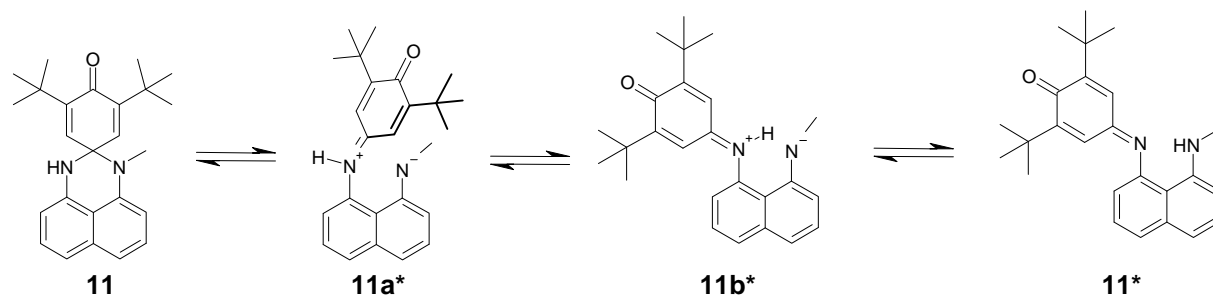
Aus **Abbildung 6** wird deutlich, dass das Perimidine **11** bei Sonnenlichtbestrahlung seine Struktur ändert. Die neue Molekülstruktur **11\*** hat eine erhöhte Absorption im erwünschten Bereich von ca. 250 bis ca. 350 nm (s. **Abbildung 7**).



**Abbildung 7:** Absorptionsspektren des Perimidins **11** (bei Sonnenlichtbestrahlung; in Ethanol)

Allerdings erweisen sich Perimidine, wie es aus der Literatur bekannt ist, als sehr empfindlich gegenüber Lösemiteleinflüssen.<sup>[16,17,18]</sup> Ein Schaltvorgang läuft nur in hochreinem Ethanol ab. Bei

Anwesenheit geringer Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  kann kein Schaltvorgang mehr nachgewiesen werden. Allen Perimidinen ist gemeinsam, dass sie beim Schalten die Übergangsstufen **11a\*** und **11b\*** durchlaufen (s. u.). Nur wenn diese ausreichend durch das Lösemittel stabilisiert sind, ist ein Schaltvorgang zu beobachten.

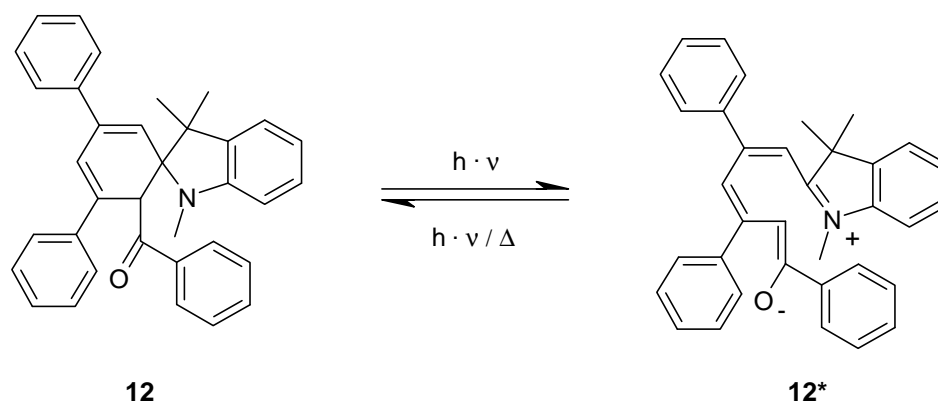


**Abbildung 8:** Schaltmechanismus der Perimidine.<sup>[13]</sup>

Die Lösemittlempfindlichkeit ergibt sich aus der Grundstruktur der Perimidine. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass sich dieser Nachteil durch Strukturvariationen beseitigen lässt. Für eine praxisnahe Anwendung als Sonnenschutzmittel kommt diese Substanzklasse daher nicht in Frage. Hautschweiß oder Wasserspritzer würden die Sonnenschutzwirkung rasch zerstören.

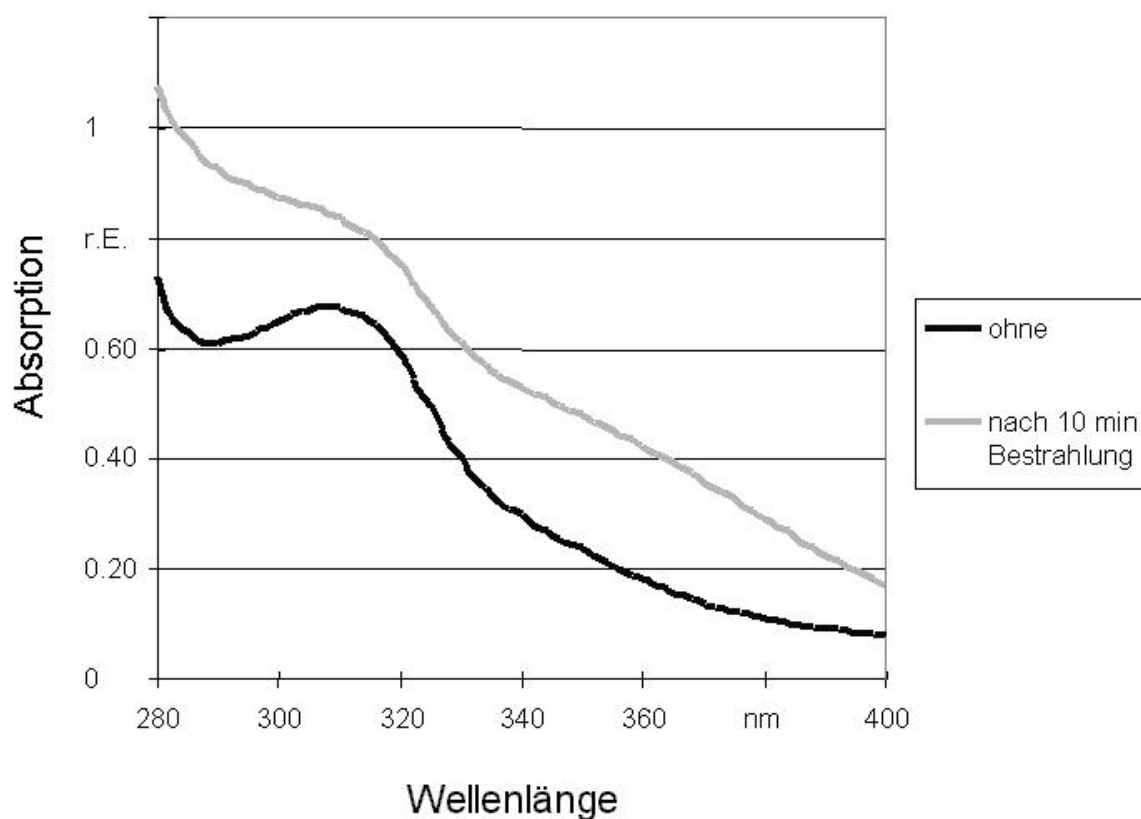
Ein weiterer Nachteil der Perimidine ist, dass der Schaltprozess auch durch Wärmeeinwirkung ausgelöst werden kann (Thermochromie).<sup>[13]</sup> Dies würde bei Temperaturschwankungen einen unkontrollierbaren Wechsel des Sonnenschutzfaktors bewirken, was sich besonders im Winterurlaub in hochgelegenen Skigebieten nachteilig auswirken könnte.

### 3.2. Spiroindole



**Abbildung 9:** Schaltverhalten der Spiroindole am Beispiel von 6-Benzoyl-1',3',3'-trimethyl-3,5-diphenyl-spiro[cyclohexa-2,4-dien-1,2'-indolin] **12**

Auch Spiroindole zeigen bei Bestrahlung den gewünschten Absorptionsanstieg, in dem für Sonnenschutzmittel wichtigen Wellenlängenbereich (280 – 400 nm). Der Anstieg ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Diarylethenen (s. u.). Außerdem weisen die Spiroindole ebenfalls Thermochromie auf.<sup>[14]</sup>



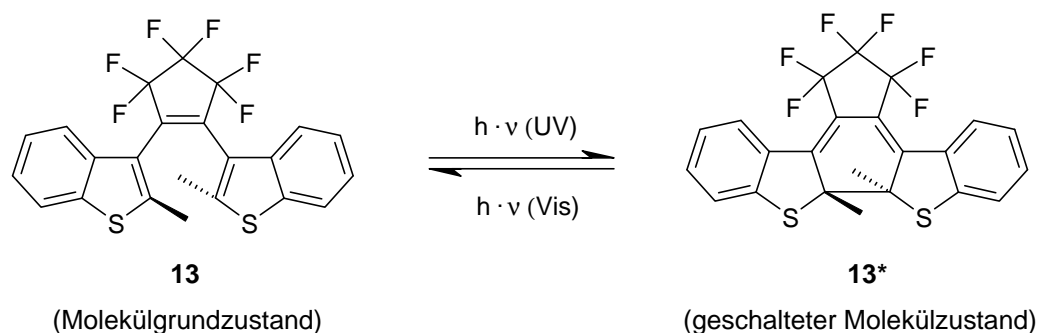
**Abbildung 10:** Absorptionsspektren des Spiroindols **12** (bei Sonnenlichtbestrahlung; in Ethanol)

Spiroindole sind zwar in ihrem Schaltverhalten weitgehend unabhängig von Lösemiteleinflüssen, weisen aber einen entscheidenden anderen Nachteil auf. Sie sind extrem UV-instabil. Nach der Literatur baut sich bei Verbindung **12** die Absorption nach nur 3 Schaltvorgängen um 1/3 ab!<sup>[14]</sup> Das ist bei dem geplanten Einsatz als Sonnenschutzmittel nicht akzeptabel. Gefordert ist eine Stabilität wie sie die Diarylethene aufweisen, die erst nach ca. 20.000 Schaltvorgängen ein leichtes Absinken der Absorption zeigen (s. u.). Auch die Klasse der Spiroindole ist daher für eine Anwendung im Bereich des Sonnenschutzes nicht geeignet.

### 3.3. Diarylethene

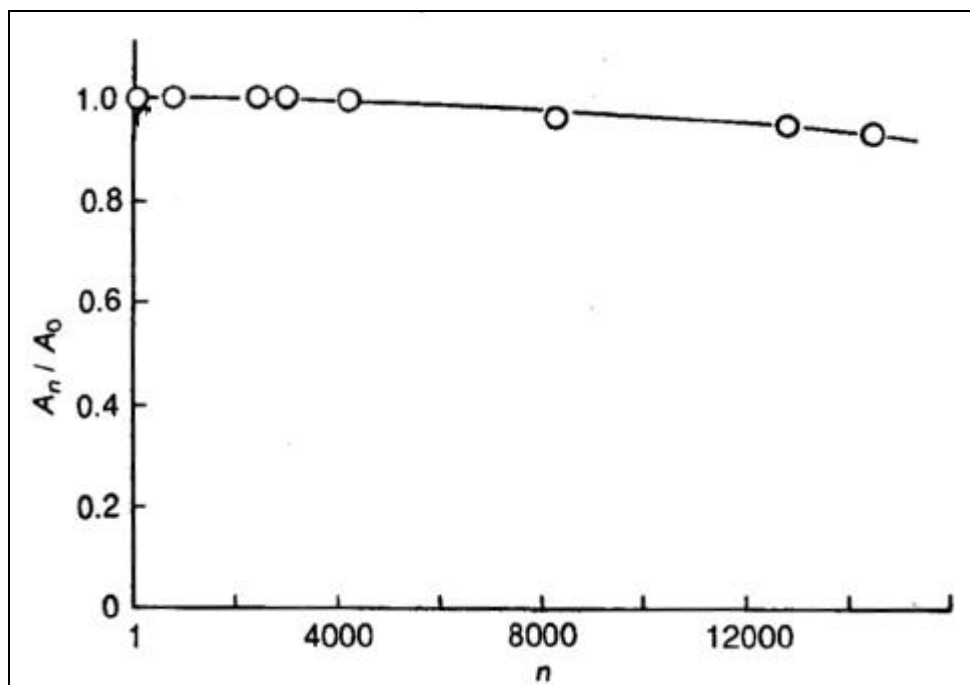
Diarylethene zeigen ein vom Lösemittel weitgehend unabhängiges Schaltverhalten.<sup>[19]</sup> Sie sind außerdem im Gegensatz zu Perimidinen und Spiroindolen thermisch stabil.<sup>[20]</sup> Der Schaltprozess der Diarylethene läuft sehr schnell, innerhalb von wenigen Picosekunden ab.<sup>[21]</sup> Dies ist wichtig für die strahlungslose Desaktivierung von Sonnenstrahlung (s. **Abbildung 4**). Unter den Diarylethenen

zeichnen sich die perfluorocyclopentenverbrückten Benzothiophenderivate, wie z. B. **13**, durch extrem hohe UV-Stabilität (s. u.) aus.<sup>[22,23]</sup>



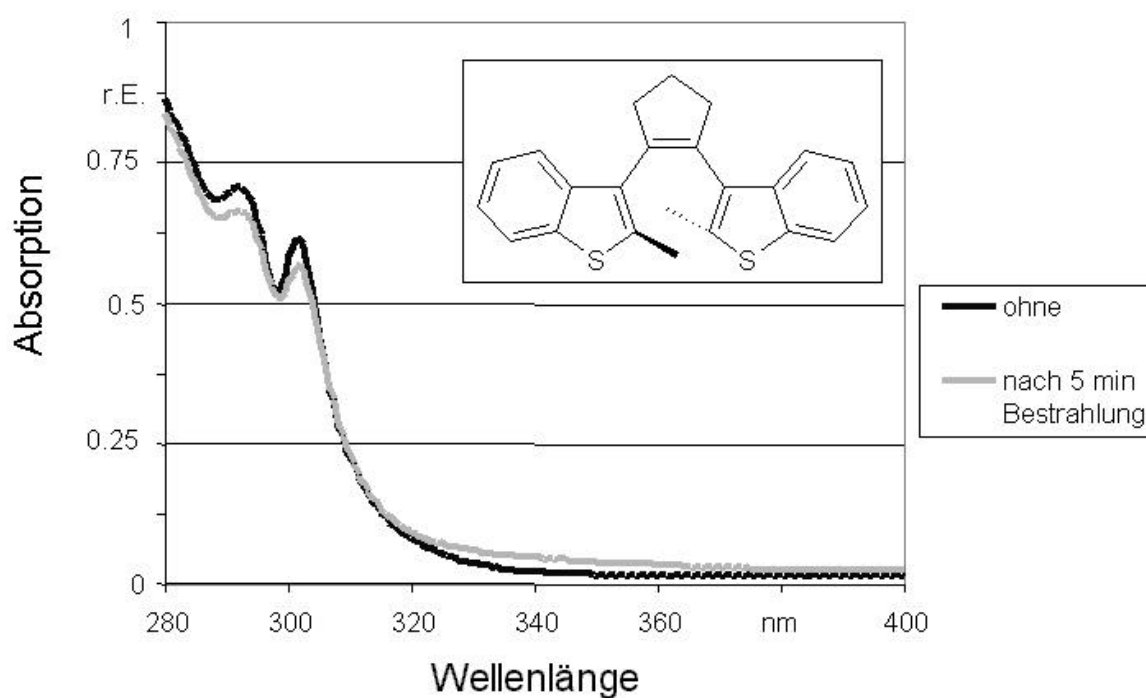
**Abbildung 11:** Schaltverhalten der Diarylethene am Beispiel von 1,2-Bis(2'-methylbenzo[*b*]thien-3'-yl)perfluorocyclopenten **13**.<sup>[23]</sup>

In **Abbildung 12** wird die Abnahme der Absorption über ca. 20.000 Schaltcyclen beobachtet. Für einen Schaltcyclus wird **13** hierzu mit 313 nm bestrahlt, bis sich der photostationäre Zustand eingestellt hat und anschließend mit einer langwelligere Bestrahlung in den Ausgangszustand zurückgeführt. Die Absorptionen in den photostationären Zuständen werden jeweils gegenübergestellt. Das Absorptionsverhältnis  $A_n / A_0$  vergleicht die Absorption von **13** im photostationären Zustand nach dem ersten mit der Absorption nach dem *n*-ten Schaltcyclus.<sup>[22,23]</sup>



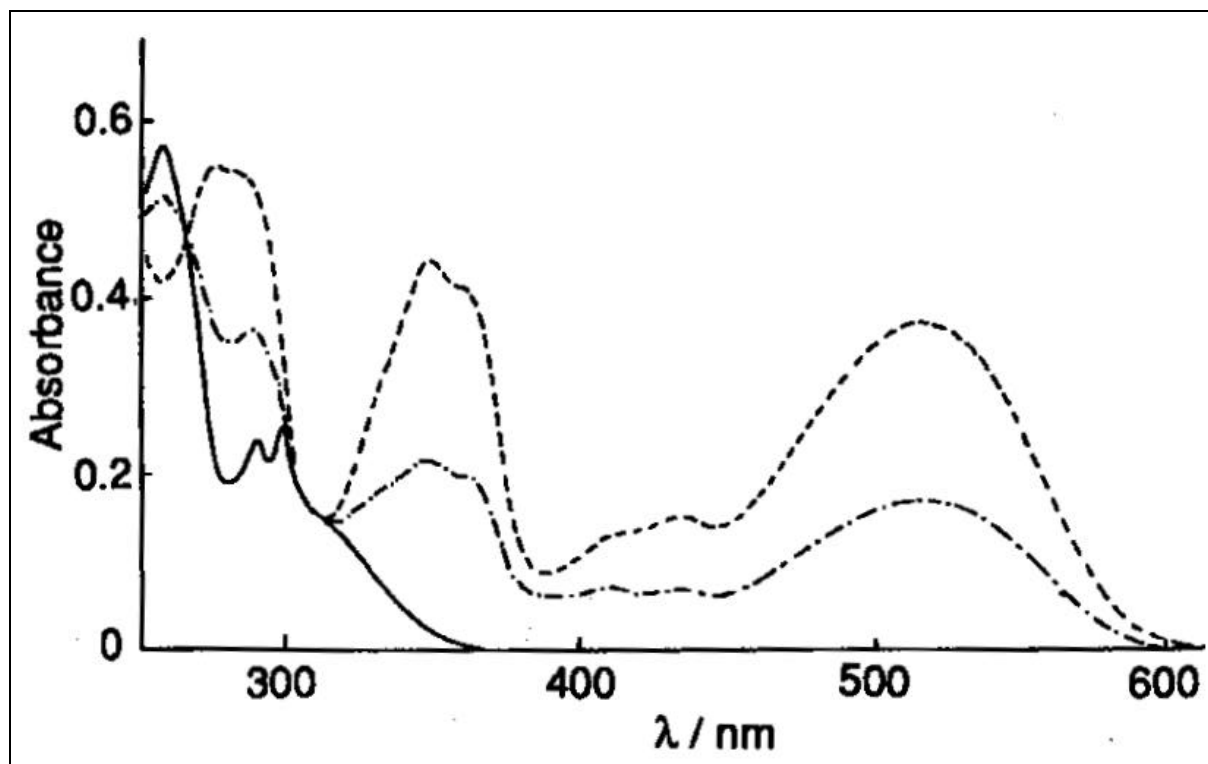
**Abbildung 12:** Stabilität von Verbindung **13** bzw. **13\*** in Methylcyclohexan an der Luft.<sup>[23]</sup>  
(Die Abbildung wurde aus der Literatur übernommen.)

Bestrahlt man Diarylethene mit dem kompletten Sonnenspektrum, so ergibt sich jedoch ein entscheidender Nachteil: Der geschaltete Zustand bleibt, im Gegensatz zu den Perimidinen und Spiroindolen, nicht lange genug erhalten. Die Diarylethene schalten bei Sonnenlichtbestrahlung augenblicklich zurück, das photochemische Gleichgewicht liegt nahezu vollständig auf Seiten des Grundzustandes. Dadurch ist bei Sonnenlichtbestrahlung fast keine Spektrumsänderung nachweisbar (s. **Abbildung 13**).



**Abbildung 13:** Absorptionsspektren von 1,2-Bis(2'-methylbenzo[*b*]thiophen-3'-yl)cyclopenten **14** (bei Sonnenlichtbestrahlung; in Cyclohexan)

Werden Diarylethene dagegen mit nur einer Wellenlänge bestrahlt, erhält man ein verändertes photostationäres Gleichgewicht. In diesem Gleichgewicht ist neben der Grundstruktur auch der geschaltete Molekülzustand in ausreichendem Maß vorhanden (s. **Abbildung 11**). Dies hat eine deutliche Änderung des Absorptionsspektrums zur Folge, wie es in **Abbildung 14** zu sehen ist.



**Abbildung 14:** Absorptionsspektrum von **13** im Grundzustand ( — ) und im reinen geschalteten Zustand (----). Das Absorptionsspektrum (photostationären Gleichgewicht), welches man bei einer Bestrahlung (313 nm) in Hexan erhält, ist eine Mischung aus diesen beiden Spektren ( -.- ).<sup>[15]</sup> (Die Abbildung wurde aus der Literatur übernommen.)

Das Schaltspektrum zeigt einen optimalen Anstieg der Absorption unterhalb ca. 300 nm und oberhalb von ca. 330 nm. Dazwischen ist kein Anstieg zu beobachten. Da die Diarylethene jedoch vielversprechende Eigenschaften haben, um Anwendung als Sonnenschutzmittel zu finden (s. o.), wurde versucht, durch Variation der Molekülstruktur einerseits den geschalteten Zustand zu stabilisieren und andererseits für einen Absorptionsanstieg im gesamten, für die Haut gefährlichen, UV-B-Bereich (280 – 320 nm) zu sorgen.

Auf eine Optimierung der Spiroindole und Permidine wurde verzichtet. Bei diesen Substanzklassen ist die geringe Stabilität das Hauptproblem. Die Instabilität lässt sich durch die offene Struktur dieser Systeme nach der Bestrahlung erklären (s. u.). In diesem Zustand können sie leicht mit Luftsauerstoff oder Wasser reagieren. Außerdem ist zu bedenken, dass die Spiroindole und Permidine in diesem Zustand die energiereiche UV-Strahlung absorbieren, also zusätzlich aktiviert sind. Die UV-Strahlung wird nicht für einen gezielten, schnellen Rückschaltvorgang genutzt. Der Grundzustand bildet sich vielmehr langsam, unter Licht- und Wärmeenergieaufnahme zurück (s. **Abbildung 8** und **Abbildung 9**). Da sich die genannten Probleme aus dem grundsätzlichen photochromen Verhalten dieser Systeme ergeben, ist es nicht zu erwarten, dass durch synthetische Optimierung eine Beseitigung der Nachteile mit vertretbarem Aufwand erreicht werden kann. Bei so grundlegenden Problemen bietet sich vielmehr der Wechsel zu einer anderen photochromen Klasse an.

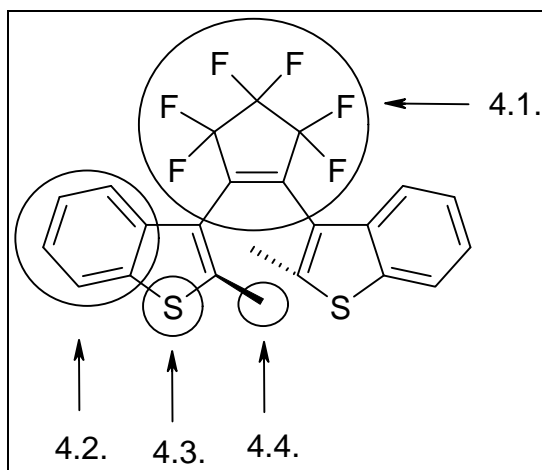
Diarylethene sind leicht synthetisch in ihrer Struktur zu variieren (s. Kap. 4.). Es wurde in einer ersten Optimierungsphase ein größerer Substanzpool hergestellt, um an diesen Verbindungen Untersuchungen vornehmen zu können. Die gewonnenen Erkenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollten dann in einer zweiten Optimierungsphase zu einer gezielten Synthese eines photochromen Sonnenschutzmittels führen.

Um Erkenntnisse über das spektrale Verhalten der schnell zurückschaltenden Diarylethene zu gewinnen, war es nötig vor der bisherigen Bestrahlungsmethode abzuweichen. Bei der neuen Methode bestrahlt man nur mit jeweils einer Lichtwellenlänge (312 nm oder 254 nm). Die gewählte Wellenlänge 312 nm liegt nahe an der Wellenlänge von 308 nm, die hauptsächlich für Erythrembildung verantwortlich ist. Es soll durch Bestrahlung mit dieser gefährlichen Wellenlänge gezeigt werden, dass dies einen Schaltvorgang auslöst. Die Wellenlänge 254 nm ist sehr energiereich, wird von den Molekülen gut absorbiert und soll dadurch einen möglichst vollständigen Schaltvorgang auszulösen.



## 4. Optimierungsphase A

Ausgehend von der Leitstruktur **13**, die sich in den Screening-Experimenten als vielversprechend erwiesen hatte, sollen an dem Molekül verschiedene Veränderungen mit Hinblick auf einen möglichen Einsatz als Sonnenschutzmittel durchgeführt werden. Es ergeben sich vier Möglichkeiten der Strukturanpassung.



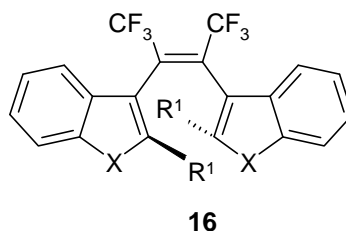
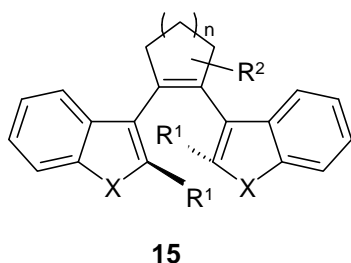
**Abbildung 15:** Optimierungsmöglichkeiten an der ausgewählten Leitstruktur **13**.

Die in **Abbildung 15** dargestellten Variations- und Optimierungsmöglichkeiten werden im weiteren diskutiert und abschließend zusammengefasst.

### 4.1. Variation der Ethenbrücken

#### Fünfring:

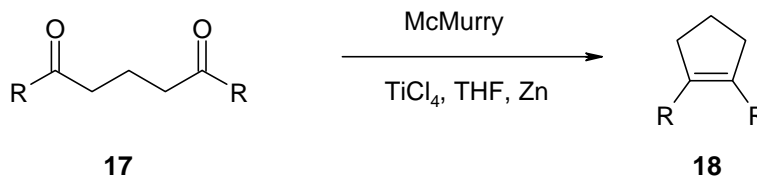
X: O, S.      R<sup>1</sup>: Alkylrest.      R<sup>2</sup>: F.



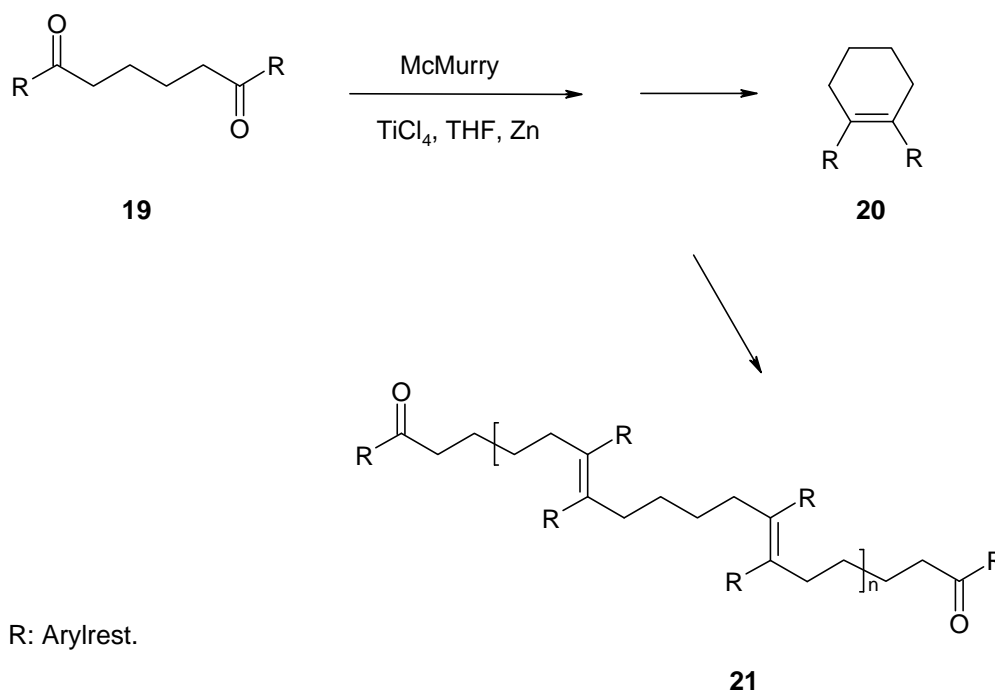
Diarylethene mit Ringsystemen **15** sind deutlich stabiler als offenkettige Systeme **16**.<sup>[23]</sup> Die Quantenausbeute für den Schaltvorgang ist außerdem wesentlich höher bei **15**. Unter den Ringsystemen ist der Fünfring das stabilste und zeichnet sich weiterhin durch die besten Extinktionswerte aus.<sup>[23,24]</sup> Eine hohe Extinktion ist wichtig, da wenig Sonnenschutzmittel möglichst

viel Strahlung absorbieren soll. Weiterhin sind die Fünfringsysteme leichter über McMurry-Reaktionen zu synthetisieren als die anderen Ringsysteme. So kommt es beispielsweise bei den Ringsynthesen nach Huang *et al.* zu Polymerisationen bei der Sechsringbildung.<sup>[24,25]</sup>

Fünfringbildung:



Sechsringbildung:



R: Arylrest.

**Abbildung 16:** Unterschiedlicher Ablauf der McMurry-Reaktion bei 5- bzw. 6-gliedrigen Ketten

Es findet sowohl eine intramolekulare McMurry-Reaktion, als auch eine intermolekulare, polymerbildende Reaktion statt. Alternativ dazu kann man größere Ringsysteme in hoch verdünnten Reaktionslösungen herstellen.<sup>[26]</sup> Da die Sechsringsysteme keinen entscheidenden Vorteil bieten, würde diese Variante zu Gunsten der Fünfringvariante nicht weiter verfolgt.

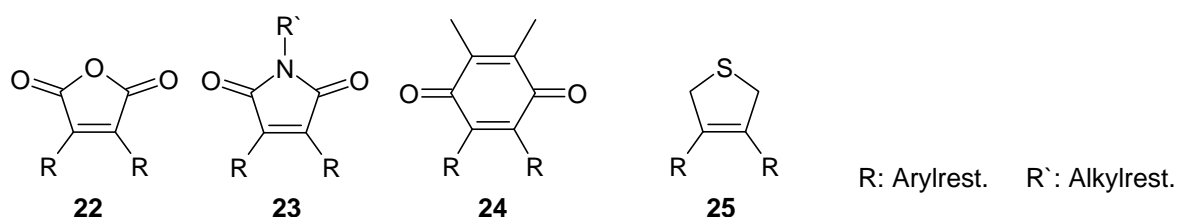
Perhydriertes Cyclopenten:

Die Extinktion ist bei den perhydrierten Verbindungen an den Maxima wesentlich höher (60.039 statt 14.000).<sup>[24,27]</sup> Außerdem ist das gesamte Grundabsorptionsspektrum bei den perhydrierten Cyclopenten hypsochrom verschoben (s. **Abbildung 13** [Absorptionsbeginn: ca. 340 nm] und

**Abbildung 14** [Absorptionsbeginn: ca. 360 nm].<sup>[25]</sup> Damit ist im Grundzustand die Absorption in dem Wellenlängenbereich niedriger bzw. gar nicht vorhanden, in welchem es zu einer Absorptionssteigerung kommen soll. Die Steigerung fällt prozentual um so stärker aus je niedriger der Ausgangswert ist. Man kann somit bei einer niedrigen Grundabsorption einen deutlicheren adaptiven Effekt erzielen.

Ein weiterer Vorteil dieser Systeme ist ihre unkomplizierte Herstellungsmethode nach Huang *et al.*<sup>[24]</sup> Diese Synthesemethode, welche sich aus einer Friedel-Crafts-Acylierung und einer McMurry-Reaktion zusammensetzt, wird ausführlich in Kap. 9. diskutiert.

### Andere Ethenbrückensysteme:

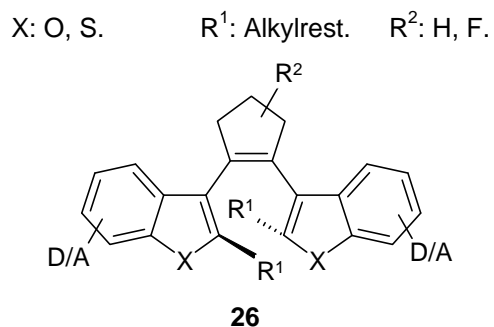


**Abbildung 17:** Verschiedene Ethenbrückensysteme.

Die Grundabsorption dieser Systeme ist zu langwellig, um für eine Anwendung als UV-Schutz zu dienen.<sup>[22]</sup> Bestrahlung würde bei diesen Systemen zu einer Abnahme der Absorption im UV-Bereich und damit der Schutzwirkung führen. Auch ist die Schaltcyclenzahl bei diesen Brückensystemen geringer, was bedeutet, dass diese Systeme instabiler sind.<sup>[22]</sup>

#### 4.2. Variation der Phenylgruppe des Heterocyclus

Bei Beeinflussung des  $\pi$ -Systems durch starke Donoren oder Akzeptoren ist eine zu bathochrome Verschiebung der Grundabsorption zu erwarten.<sup>[28]</sup>



Außerdem besteht die Gefahr, dass die Substanzen durch die Elektronenverschiebung thermochrom werden (s. Kap. 2).<sup>[29,30]</sup> Die unsubstituierte Benzothiophengruppe sorgt dagegen sehr effektiv für eine Stabilisierung von photochromen Diarylethenen.<sup>[28]</sup> Sie sollte daher beibehalten werden.

#### 4.3. Variation des Heteroatoms im Aromaten

##### Amin (NR):

Als eine Variationsmöglichkeit zu dem Benzothiophensystem in **13** bietet sich das Benzoindolsystem an. Indolsysteme sind allerdings wesentlich säureempfindlicher als beispielsweise Furan- oder Thiophensysteme.<sup>[24]</sup> Dies ist problematisch, da der pH-Wert der menschlichen Haut im sauren Bereich liegt. Da auch die Synthese aufwendiger ist als bei vergleichbaren Furan- oder Thiophensystemen und andererseits kein erkennbarer Vorteil bei Indolsystemen erkennbar ist, wurde auf die Herstellung dieser Systeme verzichtet.<sup>[24]</sup>

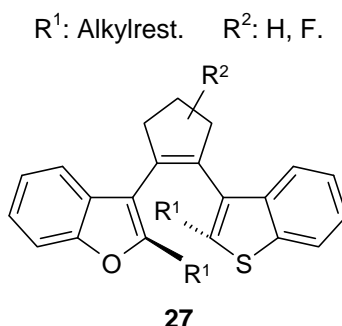
##### Sauerstoff:

Benzofuransysteme, die Literatur unbekannt sind, könnten eine noch höhere Extinktion als Benzothiophensysteme aufweisen, da dies bei Furan/Thiophen der Fall ist.<sup>[24]</sup> Außerdem ist die Stabilität wahrscheinlich höher, da keine Oxidation wie am Schwefel möglich ist. Zur Synthese kann die leicht zu nutzende Methode nach Huang *et al.* verwendet werden, wie sie auch für die Benzothiophenderivate angewendet wird.<sup>[24]</sup>

##### Selen und Tellur:

Verbindungen, die Selen und Tellur enthalten, wurden aufgrund ihrer Giftigkeit nicht untersucht. Toxizität würde eine spätere Anwendung als Sonnenschutzmittel ausschließen. Weiterhin sind diese Systeme wesentlich oxidationsempfindlicher als Benzothiophen- und Benzofuranverbindungen.

##### Unsymmetrie der Heteroaromaten:



Bei Störung des  $\pi$ -Systems durch Asymmetrie könnte die Grundabsorption zu hoch sein.<sup>[31]</sup> Da Diarylethene, welche aus einem Furan/Thiophen-Mischsystem aufgebaut sind, noch nicht bekannt sind, sollten einige dieser Moleküle hergestellt und überprüft werden.

#### 4.4. Variation des Alkylrestes in 2-Position

##### Allgemeines:

Die Wahl des Alkylrestes beeinflusst die Konsistenz der Substanz. In Abhängigkeit vom Alkylsubstituenten lässt sich die Viskosität beliebig von einem Öl über ein Wachs bis hin zu einem Feststoff variieren. Je langkettiger der Alkylrest ist, desto eher erhält man einen Feststoff. Da Öle und Wachse nur sehr schwer zu handhaben sind, ist eine Methylgruppe in 2-Position, wie in der Leitstruktur **13**, nicht die ideale Gruppe.

Durch die richtige Wahl des Alkylrestes lässt sich außerdem die Löslichkeit des Produktes leicht beeinflussen, ohne das Absorptionsverhalten entscheidend zu verändern. Die Löslichkeit der Verbindungen ist ein entscheidendes Kriterium für die spätere Einarbeitung in Cremes. Optimal wäre eine gut fettlösliche Substanz, welche sich nicht so leicht durch Schweiß und Spritzwasser abwaschen lässt.

Um die Penetration durch die Haut zu verhindern, sollte die Substanz über eine große, raumfüllende Molekülstruktur verfügen, da kleine Moleküle zu leicht in die Haut eindringen können. Auch dies lässt sich über die Wahl des Alkylrestes steuern.

##### Isopropylrest:

Sowohl die Quantenausbeute des Schaltvorgangs [von 0.35 auf 0.52 (313 nm) in Hexan] als auch die Extinktion (14000 auf 20800) werden erhöht, wenn man die Methyl- durch eine Isopropylgruppe ersetzt.<sup>[27]</sup> Dies sind beides erwünschte Eigenschaften für das Zielmolekül.

##### tert-Butylrest:

Moleküle mit *tert*-Butylrest in 2-Position sind unbekannt. Es stellt sich die Frage, ob diese Moleküle gegenüber denen mit einem Isopropylrest in 2-Position eine noch höhere Quantenausbeute besitzen. Weiterhin wäre zu überprüfen, ob diese Systeme überhaupt noch schalten.

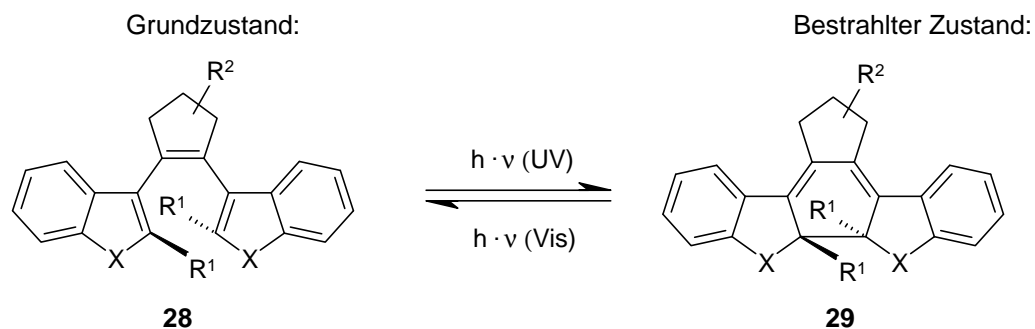
##### Alkylkette:

Eine Alkylkette könnte Lichtenergie in Wärmeenergie über Bewegungen umwandeln. Dies würde den Rückschaltprozess verzögern. So könnte erreicht werden, dass der geschaltete Molekülzustand

stabilisiert werden würde, was wiederum zu einer erwünschten höheren Extinktion führen würde. Durch lange Alkylketten im Molekül lässt sich die Löslichkeit in lipophilen Cremegrundlagen erhöhen, was für eine spätere Anwendung wichtig ist.

Zusammengefasst ergibt sich aus den Optimierungsmöglichkeiten folgendes Grundsystem.

X: O, S.      R<sup>1</sup>: Alkylrest.      R<sup>2</sup>: H, F.



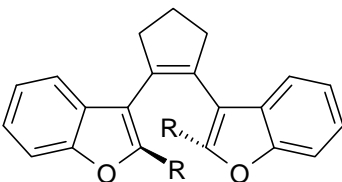
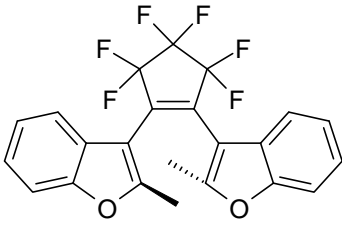
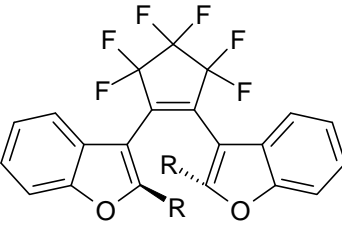
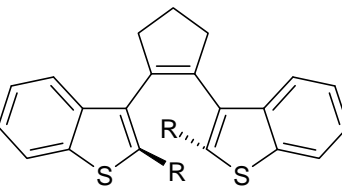
**Abbildung 18:** Substanzpool der Optimierungsphase A

Die Systeme schalten bei UV-Bestrahlung hin und bei VIS-Bestrahlung zurück. Das Schaltverhalten der Moleküle ist aus der Literatur bekannt.<sup>[29]</sup>

Die folgenden bisher unbekannten Moleküle wurden hergestellt (s. Kap. 10.) und UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

**Tabelle 4:** Zusammenfassung der hergestellten, literaturunbekannten Moleküle in Optimierungsphase A

<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
1,2-Bis(2'-methylbenzo[b]furan-3'-yl)cyclopenten <b>30</b>		67 %

<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
1,2-Bis(2'-butyl- benzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)- cyclopenten <b>31</b>	 <p>R: <i>n</i>-Butyl.</p>	71 %
1,2-Bis(2'-methyl- benzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)per- fluorocyclopenten <b>32</b>		4 %
1,2-Bis(2'-butyl- benzo[ <i>b</i> ]furan-3'- yl)perfluoro- cyclopenten <b>33</b>	 <p>R: <i>n</i>-Butyl.</p>	7 %
1,2-Bis(2'-hexyl- benzo[ <i>b</i> ]thien-3'- yl)cyclopenten <b>34</b>	 <p>R: <i>n</i>-Hexyl.</p>	21 %

Bei den perhydrierten Verbindungen bezieht sich die Ausbeute auf die Diketonvorstufe (1 Stufe) und bei den perfluorierten Verbindungen auf die Monomervorstufe (2 Stufen). Die Substanzen wurden alle noch nicht beschrieben.

Die Substanzen wurden in kleinen Mengen (ca. 100 mg pro Substanz), speziell für die UV-Vis-Untersuchungen, hergestellt (s. Kap. 10.). Auf die Synthese wird ausführlich in Kap. 9. eingegangen. Die, für die weitergehende Optimierung entscheidenden UV/Vis-Untersuchungen sollen im folgenden diskutiert werden.

#### 4.5. Diskussion der UV-Daten

Ein Ziel war es, die Grenze der Absorption im Grundzustand soweit wie möglich hypsochrom zu verschieben, um dann im geschalteten Zustand eine möglichst große Steigerung der Absorption zu erreichen. Allgemein konnte dies bei den Molekülen mit perhydrierten Cyclopentenbrücken **34**, **30** und **31** erreicht werden. Ihre Absorption liegt um ca. 40 nm niedriger als bei den perfluorierten Systemen **32** und **33** (s. Kap. 4.1.).

Werden die Moleküle **34**, **30**, **32**, **31** und **33** bestrahlt, so bilden sich im sichtbaren Wellenlängenbereich neue Absorptionsmaxima. Die bestrahlten Moleküle sollten nicht oder nur schwach farbig sein. Günstig wären intensitätsschwache gelbe, hautähnliche Töne, damit die Sonnencreme zu keiner sichtbaren Farbveränderung auf der Haut führt. Auch dies ist bei den Molekülen mit den perhydrierten Cyclopentenbrücken der Fall (neue Absorptionsmaxima ca. 420 – 464 nm), während die perfluorierten nach Bestrahlung einen roten Farbton annehmen (neue Absorptionsmaxima ca. 470 – 496 nm). Die Extinktionswerte der neuen Maxima liegen bei den perfluorierten etwas über denen der perhydrierten Moleküle, was bedeutet, dass die perfluorierten Moleküle eine intensivere Farbe haben.

**Tabelle 5:** Zusammenstellung der UV-Ergebnisse der Typ 1 Moleküle (in Cyclohexan)

	Grenze der Absorption [in nm]		Neues Maximum [in nm]	Extinktion (des neuen Maximums)
<u>Substanz:</u>	ohne Bestrahlung	mit Bestrahlung		[in cm <sup>2</sup> * mol <sup>-1</sup> ]
<b>30</b>	336	496	426	8328
<b>32</b>	358	556	470	11445



	Grenze der Absorption [in nm]		Neues Maximum [in nm]	Extinktion (des neuen Maximums)
<u>Substanz:</u>	ohne Bestrahlung	mit Bestrahlung		[in cm <sup>2</sup> * mol <sup>-1</sup> ]
<b>31</b>	318	506	442	10968
<b>33</b>	360	580	488	12136
<b>34</b>	322	534	464	8371

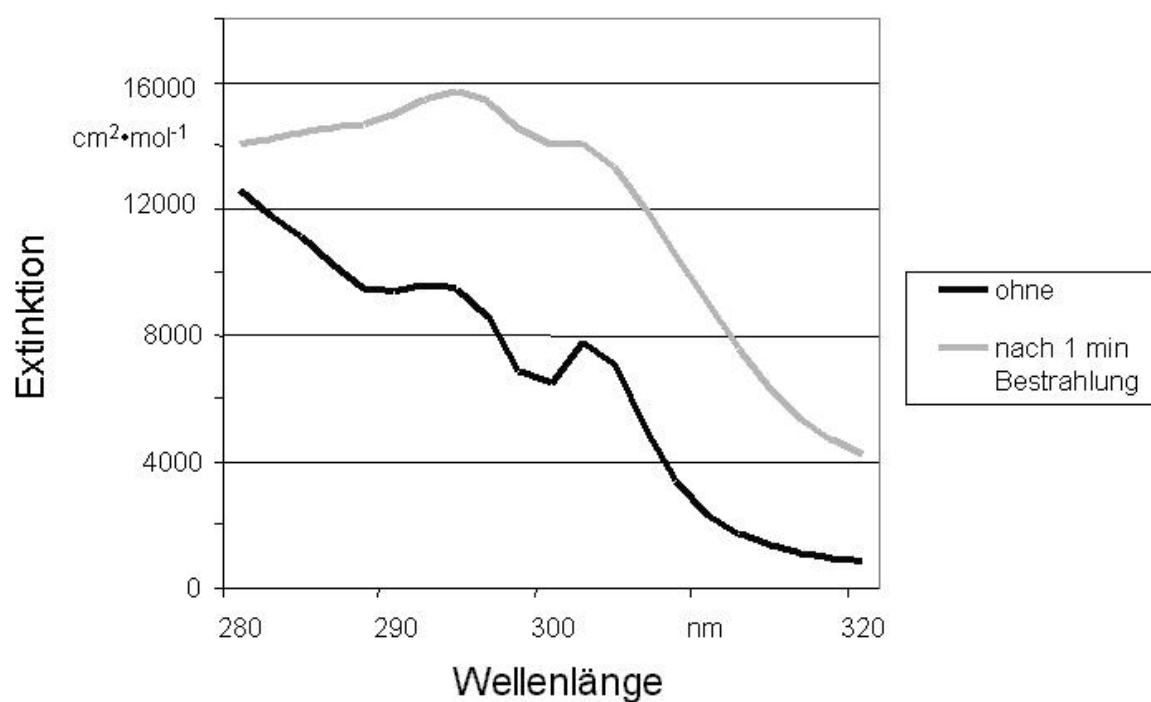
Betrachtet man die Unterschiede zwischen dem Verhalten der Moleküle in Cyclohexan und in Methanol so fällt auf, dass die Extinktion des neuen Maximums des Moleküls **34** in Methanol deutlich niedriger als in Cyclohexan ist. Dies ist als Vorteil zu sehen, da das Molekül bei einer polaren Sonnencremegrundlage weniger intensiv farbig erscheinen würde. Daneben gibt es allerdings keinen signifikanten Unterschied zwischen den Maxima, den Extinktionen und dem Schaltverhalten in einem polaren und einem unpolaren Lösemittel.

**Tabelle 6:** Zusammenstellung der UV-Ergebnisse der Typ 1 Moleküle (in Methanol)

	Grenze der Absorption [in nm]		Neues Maximum [in nm]	Extinktion (des neuen Maximums)
<u>Substanz:</u>	ohne Bestrahlung	mit Bestrahlung		[in cm <sup>2</sup> * mol <sup>-1</sup> ]
<b>30</b>	332	486	420	7465
<b>32</b>	358	550	474	10538

	Grenze der Absorption [in nm]		Neues Maximum [in nm]	Extinktion (des neuen Maximums)
<u>Substanz:</u>	ohne Bestrahlung	mit Bestrahlung		[in $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
<b>31</b>	310	506	436	11880
<b>33</b>	368	582	496	12560
<b>34</b>	318	520	458	3667

Insgesamt ist von den untersuchten Molekülen **34** als das aussichtsreichste für die Verwendung als Sonnenschutzmittel anzusehen. Es nimmt bei Bestrahlung eine gelb-braune, hautähnliche Farbe an und weist einen deutlichen und kontinuierlichen Anstieg der Absorption im für den Menschen gefährlichen UV-B-Bereich (280 - 320 nm) auf. Die folgende Abbildung zeigt das Verhalten von **34** (in Cyclohexan) bei Bestrahlung im für den Menschen gefährlichen UV-B-Bereich (280 - 320 nm):



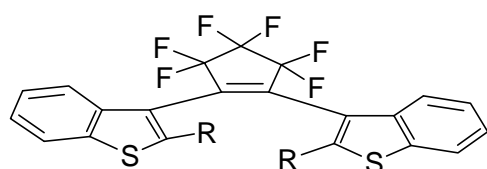
**Abbildung 19:** Absorptionsspektrum von **34** im UV-B-Bereich (Bestrahlung bei 254 nm)

Allerdings konnte bei keinem der in 3-Position verbrückten Diarylsysteme **34**, **30**, **32**, **31** und **33** eine Steigerung der Absorption bei Sonnenlichtbestrahlung erreicht werden (s. auch **Abbildung 13**). Die Absorptionsveränderung wie in **Abbildung 19** lässt sich nur bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge (hier 254 nm) erreichen. Die Optimierungsvarianten haben sich also bis hierhin noch nicht entscheidend ausgewirkt.

Bei der Synthese der in 3-Position verbrückten Diarylsysteme wurde auch versucht, die Quantenausbeute für den Schaltvorgang zu steigern. Aus der Literatur war bekannt, dass bei Übergang von einer Methyl- zu einer Isopropyl-Gruppe in 2-Position, die Quantenausbeute für den Schaltvorgang sich von 0.35 auf 0.52 (313 nm in Hexan) steigern ließ.<sup>[27]</sup>

Offene Ringform:

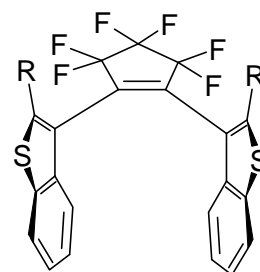
(anti-parallele Orientierung)



**35**

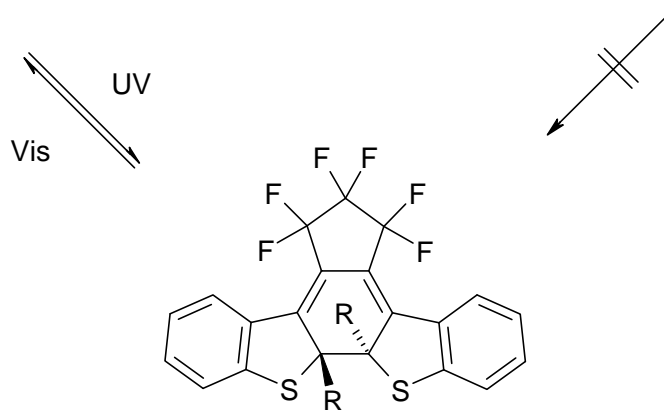
Offene Ringform:

(parallele Orientierung)



**36**

geschlossene Ringform:



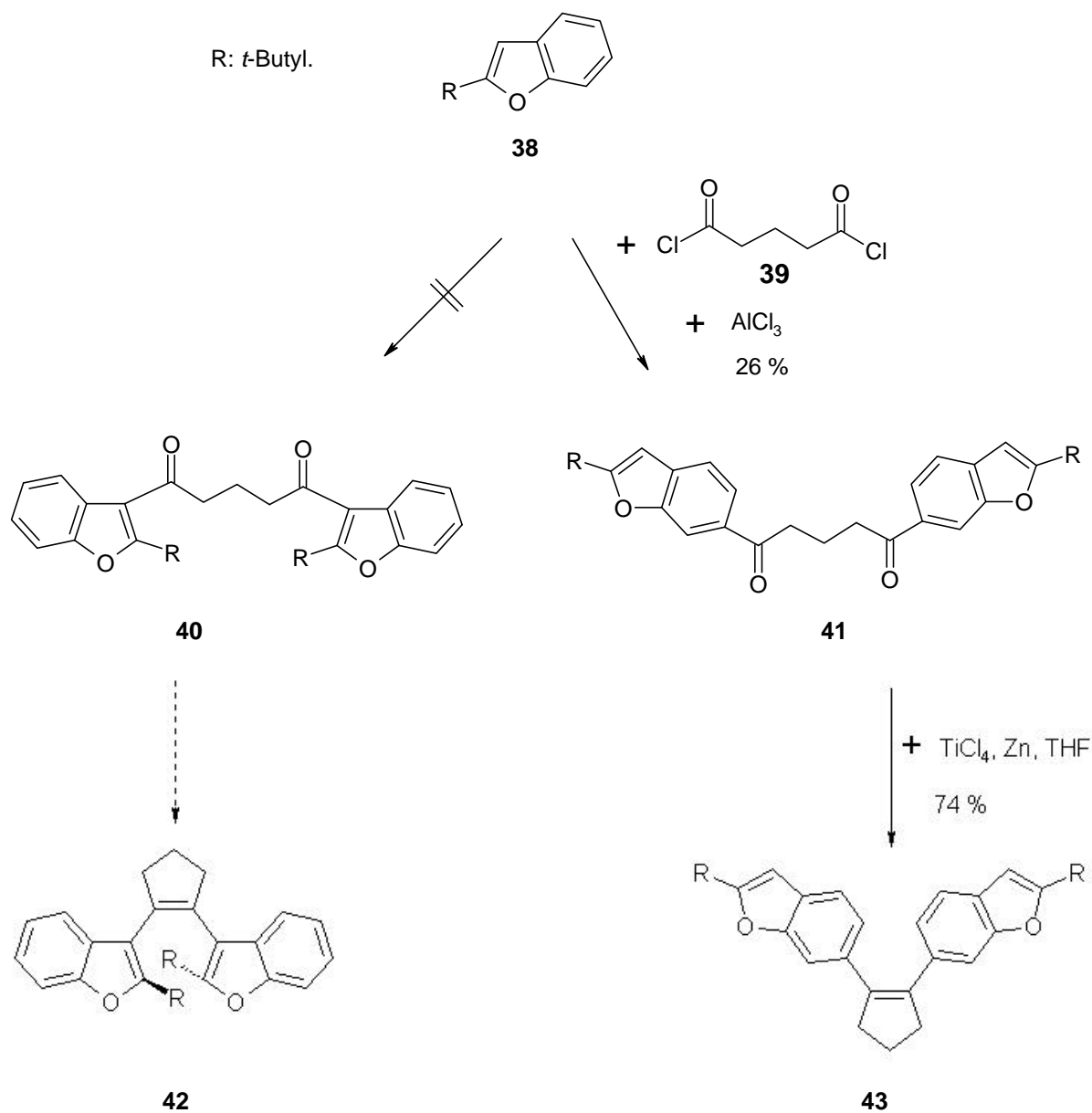
**37**

R:	Quantenausbeute:
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.52
CH <sub>3</sub>	0.35

**Abbildung 20:** Veränderung der Quantenausbeute beim Schaltvorgang durch Wechsel der Substituenten in 2-Position

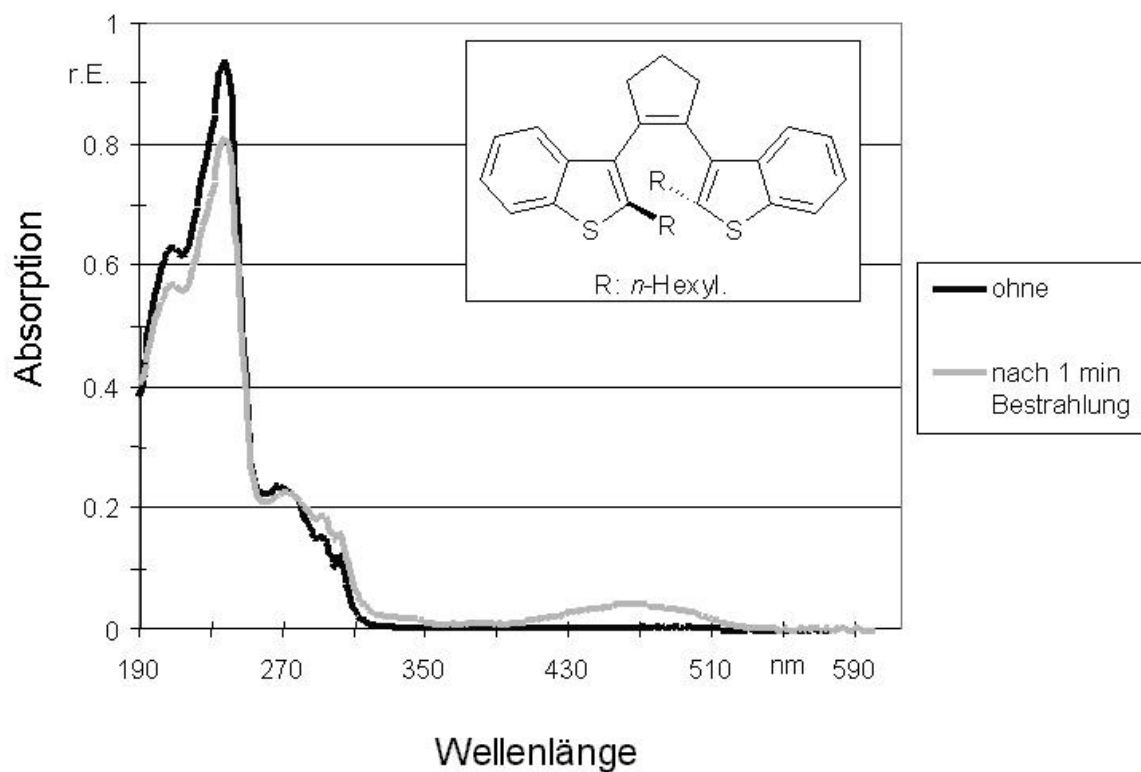
Durch den sterisch anspruchsvollen Rest wird das Molekül in den für die Schaltung notwendigen antiparallelen Stellung gehalten. Bei Energieaufnahme durch Bestrahlung kann sofort die Schaltung

zu **37** erfolgen. Bei Versuchen die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe in 2-Position zu bringen, wurde ein Molekülsystem erhalten, das in 6-Position verbrückt war.



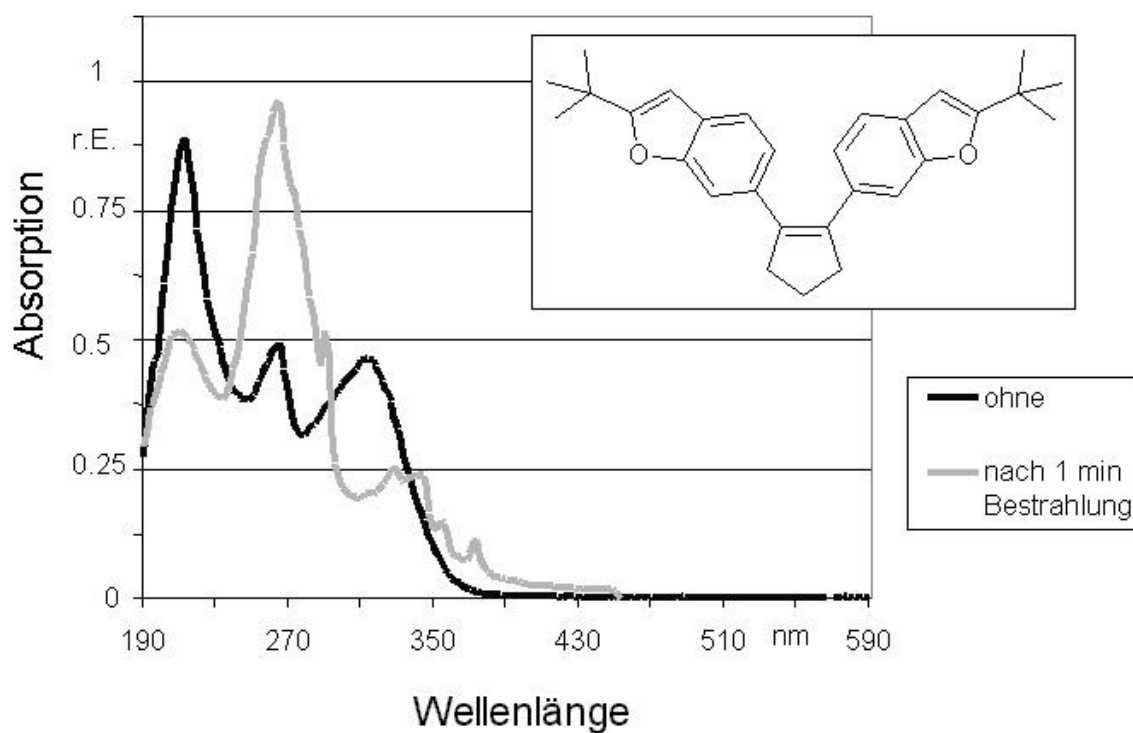
**Abbildung 21:** Synthese eines in 6-Position verknüpften Diarylethen

Auf die Synthese wird ausführlich in Kap. 9. eingegangen. Dieses Molekül zeigt ein sehr gutes Schaltverhalten. So konnte bei Bestrahlung das Absorptionsverhalten auf deutliche Weise verändert werden (s. **Abbildung 23**). Außerdem ließ sich der Schaltvorgang sowohl durch Bestrahlung mit nur einer Wellenlänge als auch durch Bestrahlung mit dem kompletten Sonnenlichtspektrum auslösen. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen den deutlichen Unterschied der beiden Systeme bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge:



**Abbildung 22:** **34** nach Bestrahlung bei 312 nm in Cyclohexan.

**34** weist bei Bestrahlung, wie die anderen Moleküle des Typ 1, einen leichten Anstieg im gewünschten UV-Bereich (280 – 400 nm) auf. Im Gegensatz zu **Abbildung 19**, in der Absorptionsanstieg von **34** ausgeprägter zu sehen ist, ist hier das komplette Spektrum über die Wellenlängen von 190 bis 600 nm abgebildet, um einen direkten Vergleich zu dem Spektrum von **43** zu ermöglichen. Das Molekül **34** ist in 3-Position über ein Cyclopentenring verbrückt. Verlagert man diese Verbrückung in 6-Position so erhält man einen neuen Molekültyp (z. B. **43**). Dieser Molekültyp (Typ 2) zeigt eine wesentliche Steigerung der Absorption/Extinktion des geschalteten (bestrahlten) Systems.

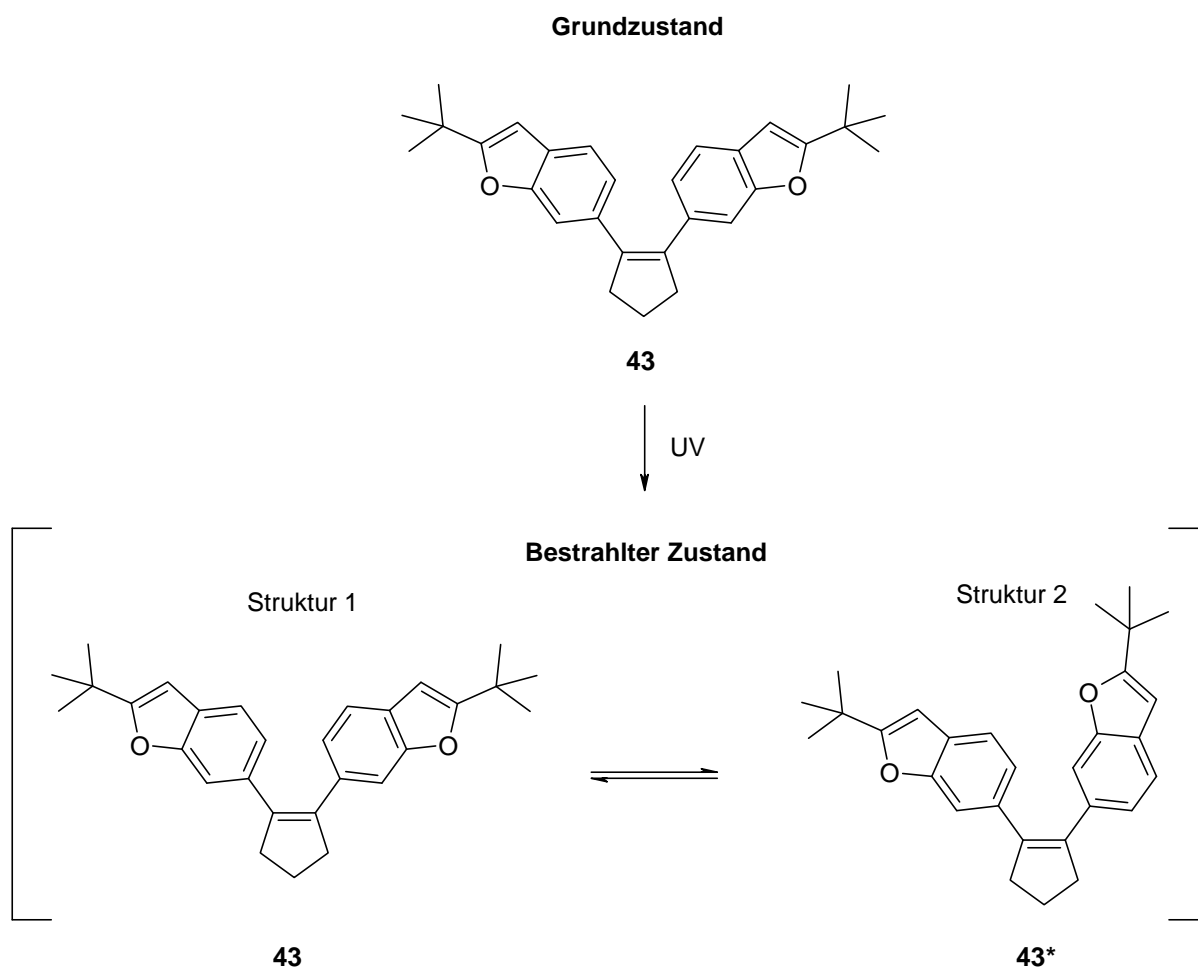


**Abbildung 23:** **43** nach Bestrahlung bei 312 nm in Cyclohexan. Absorptionsmaximum des bestrahlten Zustands: 264 nm.

Grund für das andere spektrale Verhalten ist ein veränderter Schaltvorgang bei dem neuen Molekültyp.

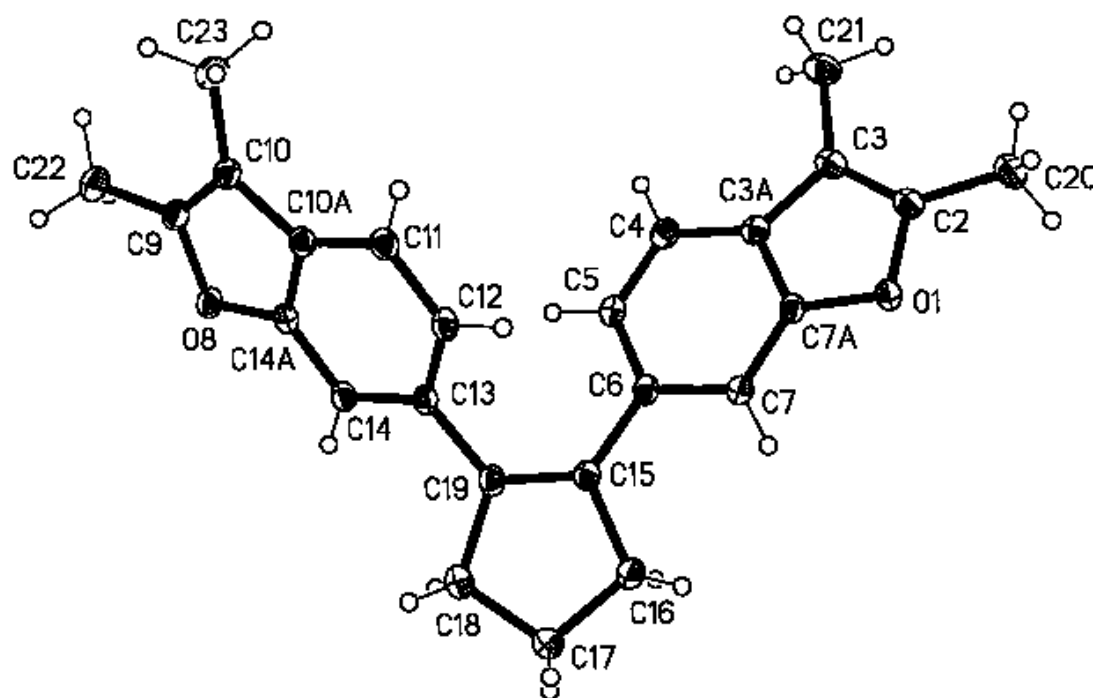
#### 4.6. Das Schaltverhalten der Moleküle vom Typ 2

Der Grundzustand ist die Molekülform, welche die Substanz nach der Synthese aufweist. Durch Bestrahlung bildet sich eine neue Struktur, welche im Gleichgewicht mit der Grundstruktur liegt. Für dieses Gleichgewicht der beiden Strukturen wird insgesamt in dieser Arbeit die Bezeichnung "bestrahlter Zustand" verwendet.

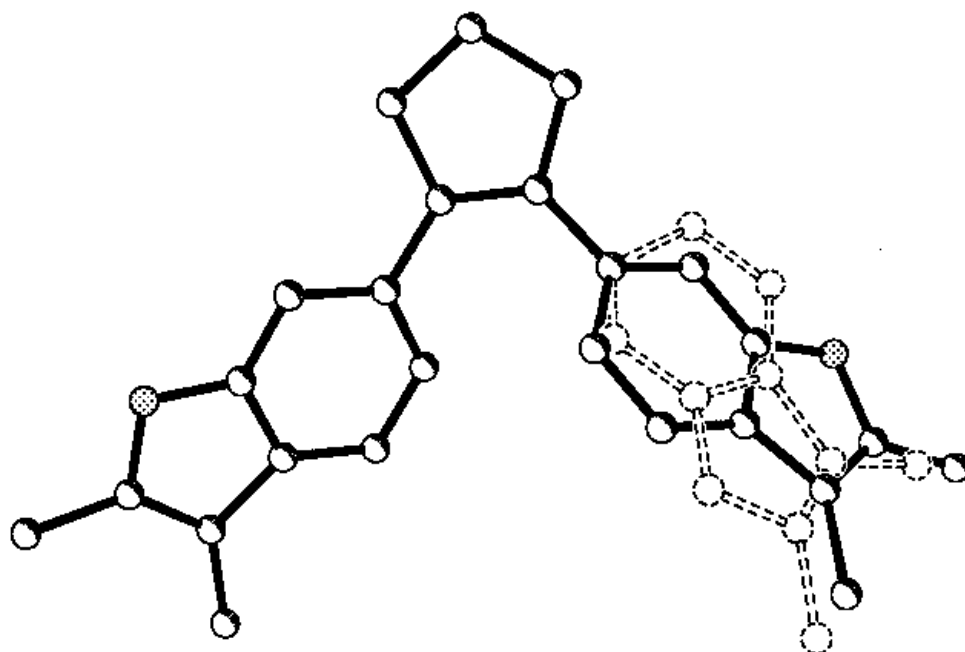


**Abbildung 24:** Schaltverhalten der Moleküle vom Typ 2 am Beispiel von **43**:

Der Prozess, der durch Bestrahlung ausgelöst wird, ist eine thermostabile Konformationsänderung. Die Struktur von **43\*** ist über NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse, anhand eines sehr ähnlichen Moleküls, dem 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[b]furan-6'-yl)cyclopenten **57**, nachgewiesen (s. Kap. 10 und Anhang D).



**Abbildung 25:** 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[b]furan-6'-yl)cyclopenten **57** in Strukturform 1



**Abbildung 26:** 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[b]furan-6'-yl)cyclopenten **57\*** in Strukturform 2 (gestrichelte Struktur)



Die Absorption von Struktur 2 ist verantwortlich für den neuen bathochrom verschobenen Absorptionspeak. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, ausgelöst durch UV-Strahlung, ist die Grundanforderung an ein adaptives Sonnenschutzmittels. Hat sich das photochemische Gleichgewicht der Substanzen eingestellt, so bleibt es bei Bestrahlung sowie nach Beendigung der Bestrahlung bestehen. Außerdem ist die Extinktion des geschalteten Zustands sehr hoch. Dies erfüllt eine weitere Voraussetzung für ein adaptives Sonnenschutzmittel.

Das Maximum von 1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]furan-6'-yl)cyclopenten **43** liegt bei 264 nm (s. **Abbildung 23**), was für eine Anwendung als Sonnenschutzmittels aufgrund der Lage im UV-C-Bereich nicht vorteilhaft ist. Daher wurde durch Modifikationen von **43** in Optimierungsphase B (s. Kap. 5.) eine Verschiebung in den gewünschten UV-Bereich bei 280 - 320 nm vorgenommen.

#### 4.7. Reversibilität des Schaltverhaltens

In der Themenstellung zu dieser Arbeit wurde vorgeschlagen, ein Sonnenschutzmittel zu entwickeln, welches sich jeweils der Strahlungsintensität der Sonne anpasst und für einen gleichmäßigen Sonnenschutz sorgt. Das Prinzip sollte dem der adaptiven Sonnenbrille entsprechen. Problematisch ist, dass das Schaltverhalten der Moleküle vom Typ 2 nicht reversibel ist, also sich nicht mehrfach an einen Wechsel der Einstrahlungsstärke anpasst. Dabei ist aber zu beachten, dass es auch bei konventionellen Sonnenschutzmitteln nötig ist, sich nach ca. 2 Stunden wieder einzucremen.<sup>[2]</sup>

Man hat sozusagen eine Art zeitlich definierten „Rückschaltprozess“, indem man sich erneut mit Sonnenschutzmittel eincremt. Viele reversibel schaltende Moleküle haben dagegen einen viel zu lange dauernden Rückschaltvorgang. Dieser kann Minuten, Stunden oder manchmal sogar Tage dauern.<sup>[13]</sup>

Ein reversibles adaptives Schaltverhalten kann sogar negative Auswirkungen bei einem Sonnenschutzmittel haben. Die menschliche Haut verträgt nur eine bestimmte Strahlendosis pro Tag. Wird diese Dosis überschritten so kommt es zu Sonnenbrand oder schlimmeren Folgen (s. o.). Da die photochromen Substanzen einige Zeit brauchen (ca. Minuten), um sich einer verstärkten Sonneneinstrahlung anzupassen, ist die menschliche Haut in dieser Zeit einem verringerten Schutz ausgesetzt. Je häufiger der adaptive Prozess durchlaufen wird, desto größer ist der Zeitraum, und damit der Dosis an Sonnenstrahlung, in welchem der Mensch weniger gut gegen Sonnenstrahlung geschützt ist. Es wäre paradox, dass man mit einem adaptiven Sonnenschutzmittel vermeiden sollte, gerade den adaptiven Cyclis zu häufig am Tag zu durchlaufen. Bei einem nicht reversiblen Sonnenschutzmittel braucht man sich dagegen keine Gedanken über diese Problematik zu machen.

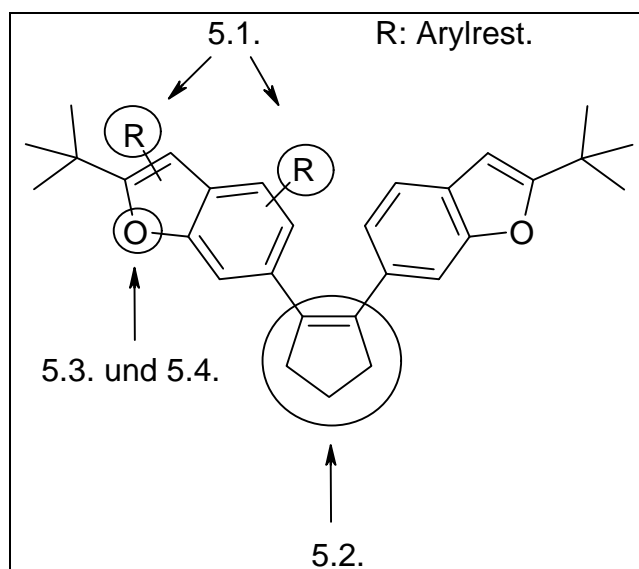
Es stellt daher kein entscheidendes Problem dar, wenn die entwickelten Systeme sich nur einmal, nicht reversibel an die Sonnenstrahlung anpassen und für einen verstärkten Schutz sorgen. Die

positiven Eigenschaften der Moleküle vom Typ 2 wiegen diesen einen „Nachteil“ bei weitem wieder auf (s. u.).

Die Schaltcyclenzahl stand ursprünglich als ein Maß für die Stabilität des adaptiven Sonnenschutzmittels. Da bei einem nicht reversiblen Molekültyp dieses Maß nicht mehr angewandt werden kann, werden die Moleküle vom Typ 2 in Kap. 6. mit anderen Methoden auf ihre Molekülstabilität gegen unterschiedliche Einflüsse untersucht.

## 5. Optimierungsphase B

In einer zweiten Optimierungsphase wurden verschiedene Strategien entwickelt, um das Absorptionsmaximum der Moleküle vom Typ 2 in den für Sonnenschutz relevanten UV-Bereich von 280 – 320 nm zu verschieben.



**Abbildung 27:** Optimierungsmöglichkeiten an der Leitstruktur **43**.

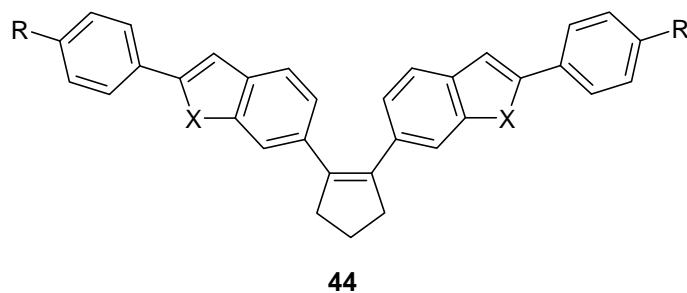
Die möglichen Strategien aus **Abbildung 27** sollen im Folgenden diskutiert und mit den Auswirkungen auf das Spektrum vorgestellt werden. Im Gegensatz zu Optimierungsphase A (s. Kap. 4.), in der es darum ging, sich einen ersten Überblick zu verschaffen, ist die Optimierungsphase B eine gezielte, aufeinander aufbauende Optimierung.

### 5.1. Verlängerung des $\pi$ -Systems

Eine bathochrome Verschiebung der Absorption kann durch Vergrößerung des  $\pi$ -System erreicht werden.<sup>[32]</sup> Die einfachste Möglichkeit hierzu ist die Einführung einer Phenylgruppe in 2-Position.

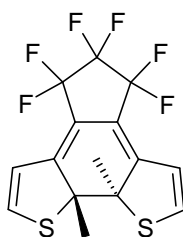
X: O, S.

R: Alkylrest.

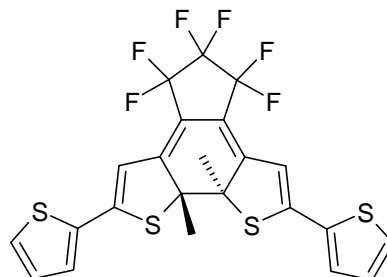


**Abbildung 28:** Verlängerung des  $\pi$ -Systems durch eine Phenylgruppe in 2-Position

Die folgenden Moleküle sind literaturbekannte Vertreter der Diarylethene, welche sich nur durch die Verlängerung des  $\pi$ -Systems bei einem Molekül durch eine aromatische Gruppe (hier Thiophen) in 2-Position unterscheiden.



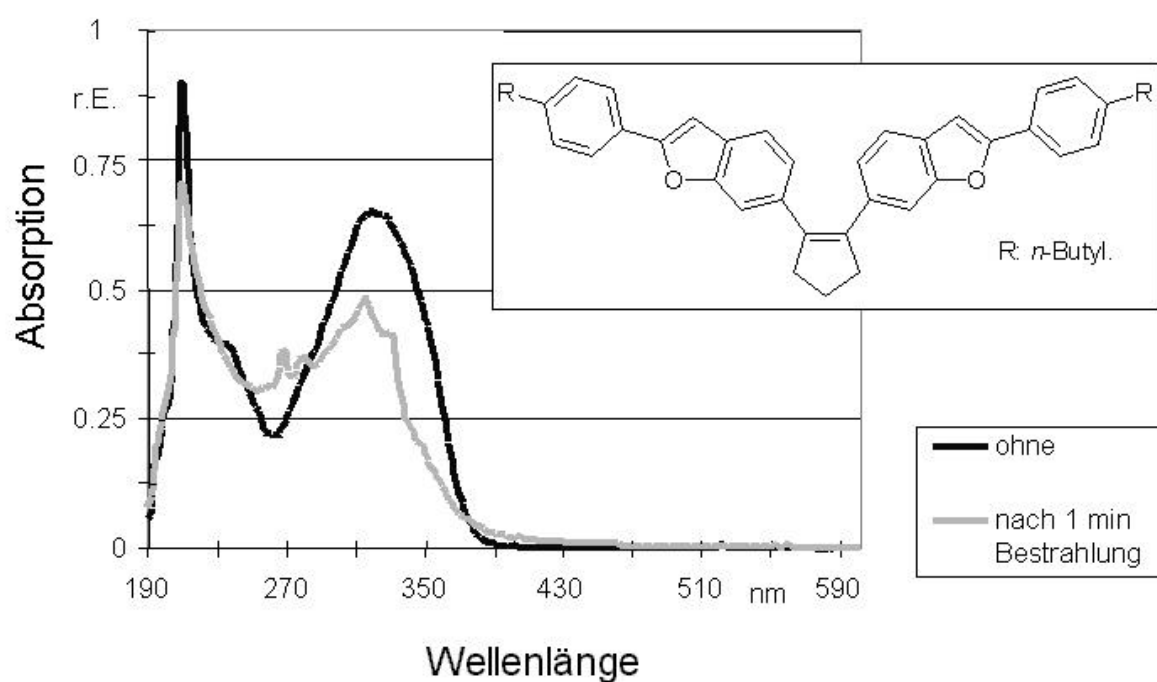
505 nm



605 nm

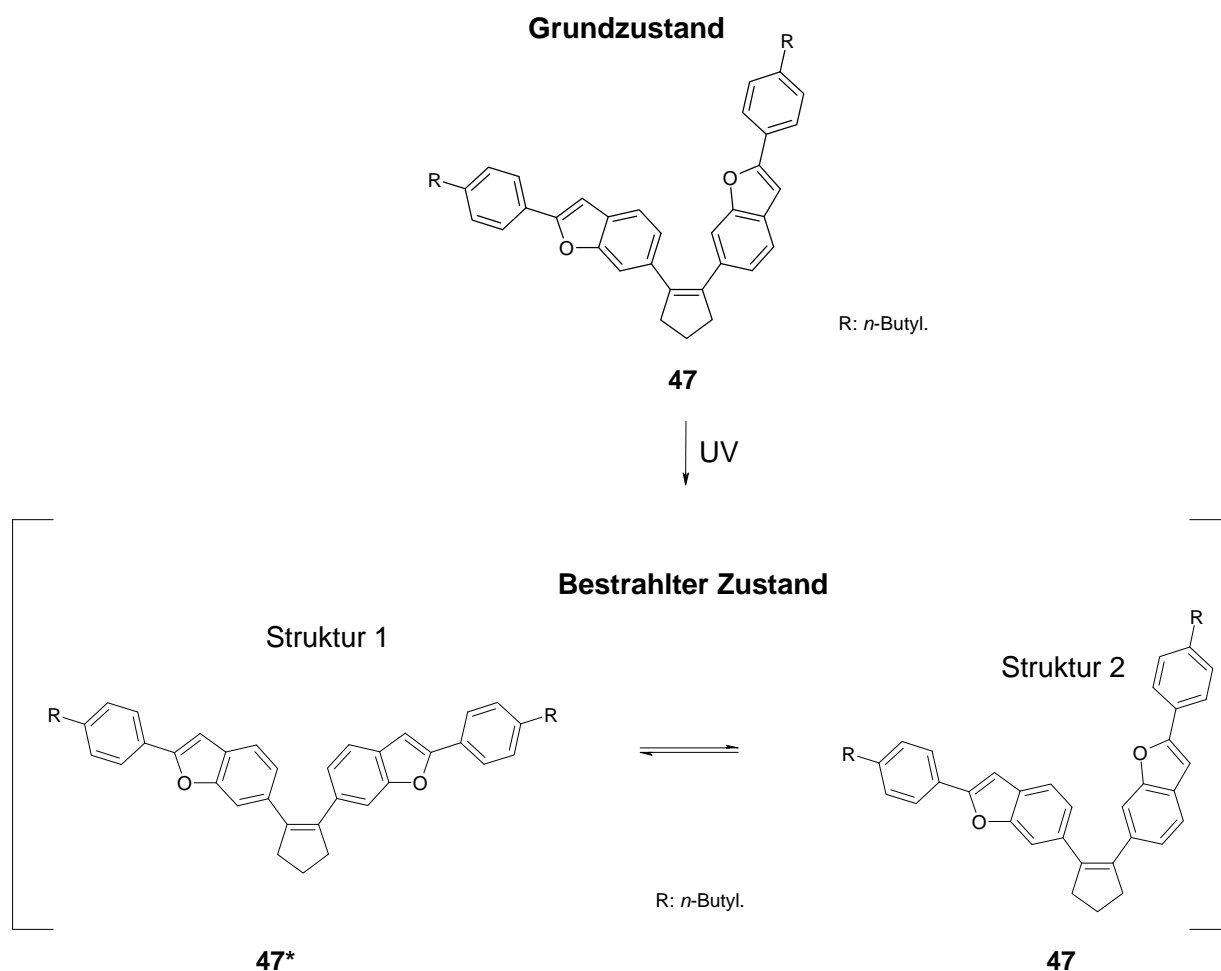
**Absorptionsmaximum:**

Die Phenylgruppe sollte einen ähnlichen Effekt haben wie die Thiophengruppe. Sie ist für den geplanten Einsatz in einem Sonnenschutzmittel besonders aufgrund ihrer großen Stabilität geeignet. Bei den Bestrahlungsexperimenten musste jedoch festgestellt werden, dass der Anstieg der intensiven Absorptionsbande wie bei **43** bei **47** nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Im Gegenteil dazu kommt es zu einer Abnahme der Absorption im UV-B- und UV-A-Bereich.



**Abbildung 29:** 47 bestrahlt bei 312 nm in Cyclohexan.

Der Grund hierfür zeigt sich bei einer genauen Betrachtung der Molekülstruktur beim Schaltvorgang (s. **Abbildung 30**): Das Molekül 47 liegt nach der Synthese schon in Strukturform 2 vor. Diese Strukturform ist durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen (s. Kap. 10.). Im Gegensatz dazu besitzt 43 nach der Synthese die Strukturform 1 (s. Kap. 4.6.).



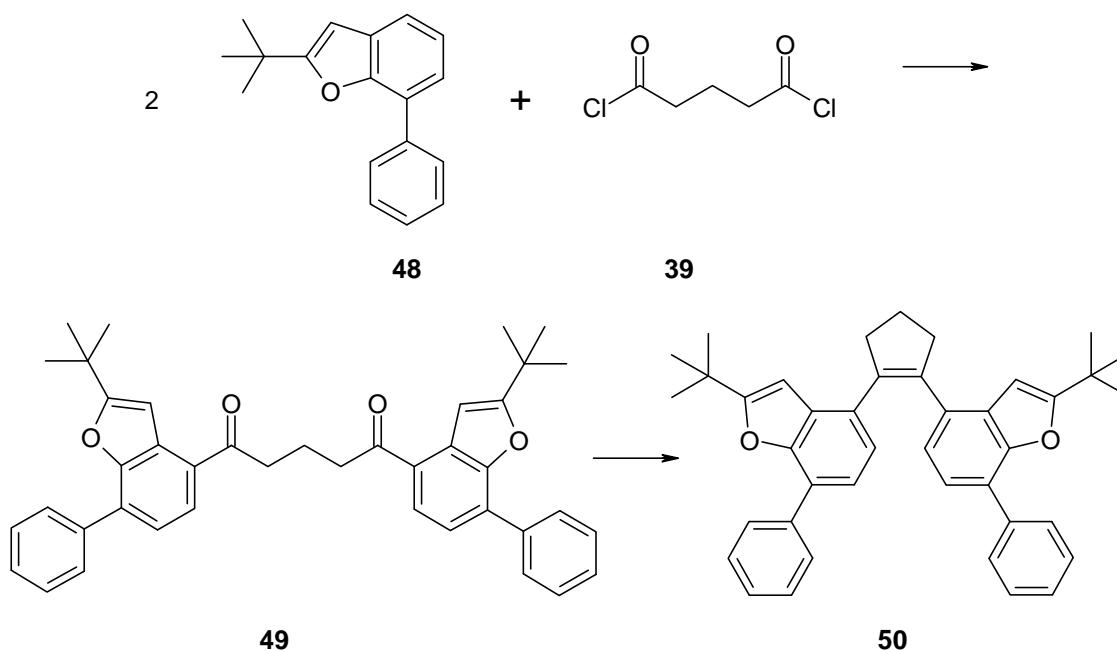
**Abbildung 30:** Besonderheit beim Schaltverhalten von Molekül **47**

Die Absorptionsbande ist daher schon im Grundzustand, wie es für diese Molekülstruktur zu erwarten war, bathochrom verschoben. Sie deckt nicht nur den UV-B-Bereich sondern auch große Teile des UV-A-Bereichs ab. Bestrahlt man **47**, so stellt sich ein photochemisches Gleichgewicht ein, bei welchem sich ein Teil der **47** Moleküle in die veränderte Konformation (Struktur 1) umwandeln, was wiederum zu einem Absinken der Absorption führt.

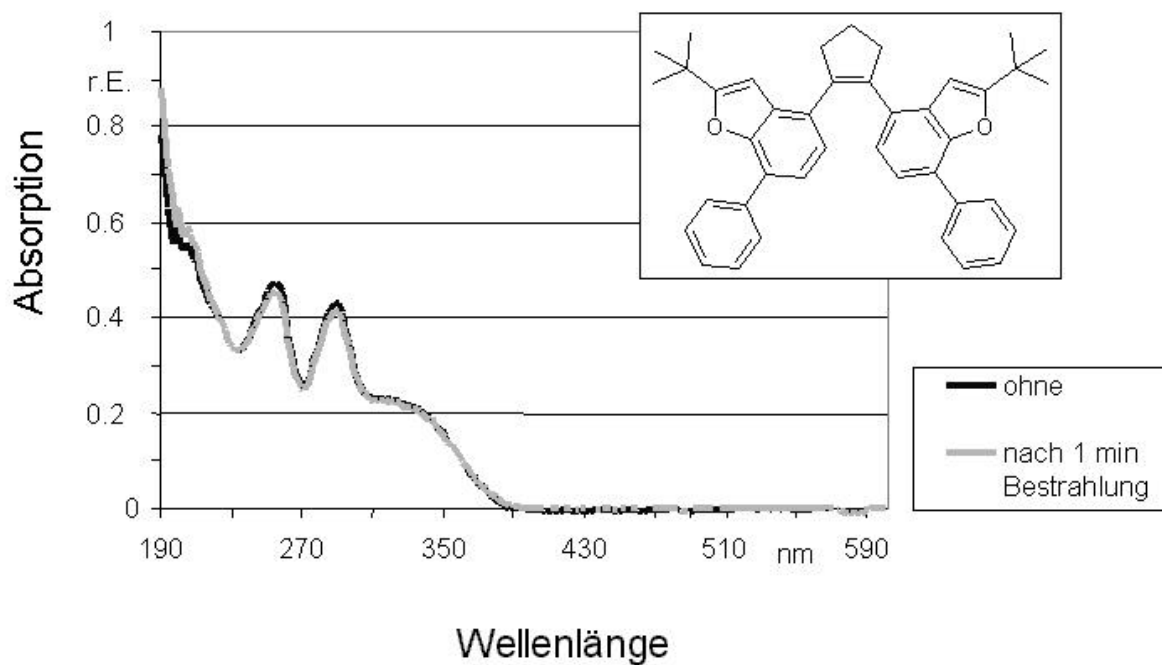
Wäre es möglich, **47** in der Strukturform 1 zu synthetisieren oder nach der Synthese in diesen umzuwandeln, so könnte man bei der anschließenden Bestrahlung eine Absorptionssteigerung wie bei den anderen Molekülen erreichen. Weitergehende Untersuchungen in dieser Richtung, wurden allerdings nicht durchgeführt, da im Verlauf der Optimierungsversuche ein wesentlich interessanteres Molekül gefunden werden konnte (s. Kap. 5.4.).

Prinzipiell kann die Verlängerung des  $\pi$ -Systems auch durch einen Phenylsubstituenten in 7-Position erreicht werden. Das benötigte Heteroaromatenmonomer lässt sich mit relativ geringen Aufwand aus dem käuflichen 2,6-Dibromphenol herstellen (s. Kap. 9.). Bei der Verbrückung der beiden Monomere

**48** durch **39** entsteht ein neuer Molekültyp **49**, da die 6-Position durch den Rest in 7-Position blockiert ist. Die Brückenbildung findet in 4-Position statt.

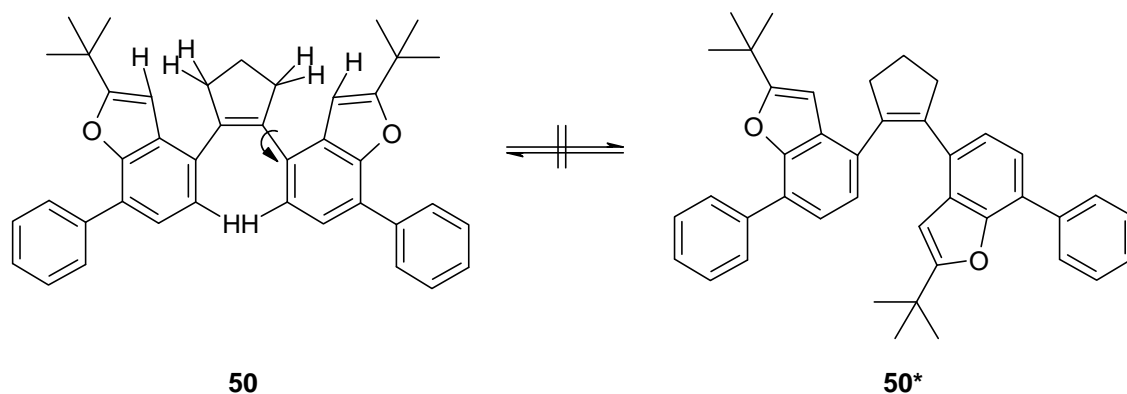


Durch diese Strukturform ist allerdings kein Schaltvorgang mehr möglich und bei Bestrahlung wurde keine Änderung des Spektrums beobachtet.



**Abbildung 31:** **50** bestrahlt bei 312 nm in Cyclohexan.

Das Molekül ist wahrscheinlich sterisch zu gehindert, um die, bei den anderen Molekülen (s. Kap. 4.6.) ablaufenden, Konformationsänderung zu zulassen.

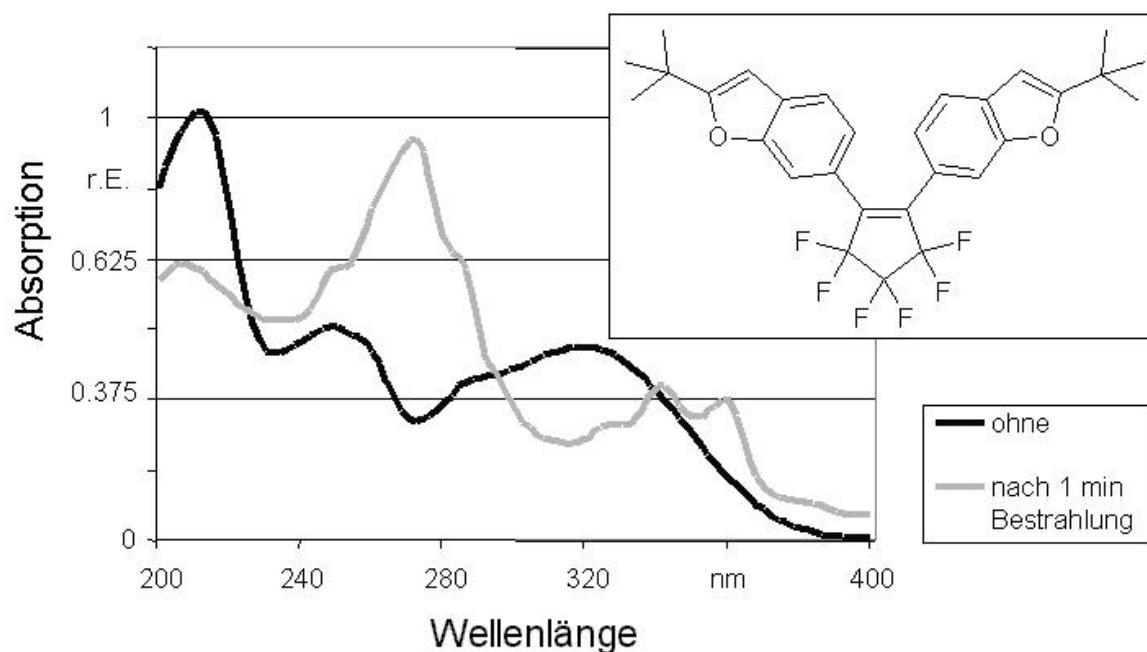


Vermutlich blockieren die Protonen in 5-Position die Rotationsbewegung. Im Gegensatz zu den anderen Molekülen können sie nicht weit genug ausweichen, da die Protonen in 3-Position mit den 5-Ring-Protonen zusammenstoßen. Es wurden daher keine weiteren Versuche unternommen, Moleküle mit in 7-Position verlängertem  $\pi$ -System herzustellen.

## 5.2. Variation der Ethenbrücke

Da die Verlängerung des  $\pi$ -Systems nicht zum angestrebten Ergebnis führte, wurde versucht, das  $\pi$ -System auf andere Weise zu beeinflussen. Eine Möglichkeit dazu ist die Variation der Ethenbrücke (s. Kap. 4.1.). Aus den Untersuchungen der in 3-Position verbrückten Moleküle **13**, **34**, **30**, **32**, **31** und **33** ist bekannt, dass durch Übergang von dem perfluorierten zum perhydrierten Cyclopentenring eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums stattfindet (s. Kap. 4.5.). Daher wurde vermutet, dass auch bei den in 6-Position verbrückten Molekülen, durch Einsatz der perfluorierten Cyclopentenbrücke, eine bathochrome Spektrerverschiebung erreicht werden könnte.



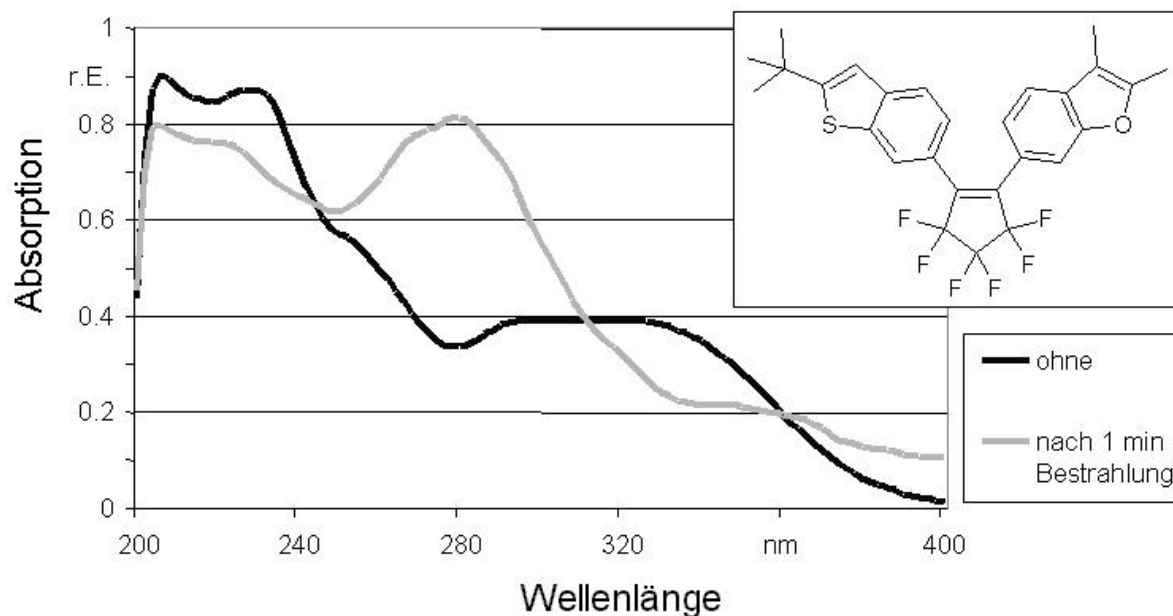


**Abbildung 32:** **51** nach Bestrahlung bei 312 nm in Cyclohexan. Absorptionsmaximum des bestrahlten Zustands: 272 nm.

Aus **Abbildung 32** wird deutlich, dass der charakteristische Absorptionsmaximums-Peak erhalten bleibt und sich durch den Einsatz einer perfluorierten Cyclopentenbrücke um 8 nm gegenüber **43** in den gewünschten Bereich verschieben ließ. Es zeigt sich hiermit, dass es tatsächlich möglich ist, unter Beibehaltung der Spektrumgrundstruktur, das Absorptionsmaximum bathochrom zu verschieben. Wäre es möglich, mit der Verschiebung in den UV-B-Bereich zu gelangen, wäre das Ziel, ein Sonnenschutzmittel mit adaptiven Eigenschaften herzustellen, erreicht. Daher musste nach einer zusätzlichen Möglichkeit zur Verschiebung des Spektrums gesucht werden.

### 5.3. Asymmetrische Variation des Heteroaromaten

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des  $\pi$ -Systems stellt die Konstruktion eines asymmetrischen Systems dar (s. Kap. 4.3.). Durch Asymmetrie kommt es zu einer schwachen Polarisierung (Elektronen-Push-Pull) des  $\pi$ -Systems.<sup>[33]</sup> Daher ist es wahrscheinlich, dass es auch hierdurch zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums kommen könnte. Die Asymmetrie wird durch Einsatz unterschiedlicher Heteroaromaten, wie Benzofuran und Benzothiophen erreicht.



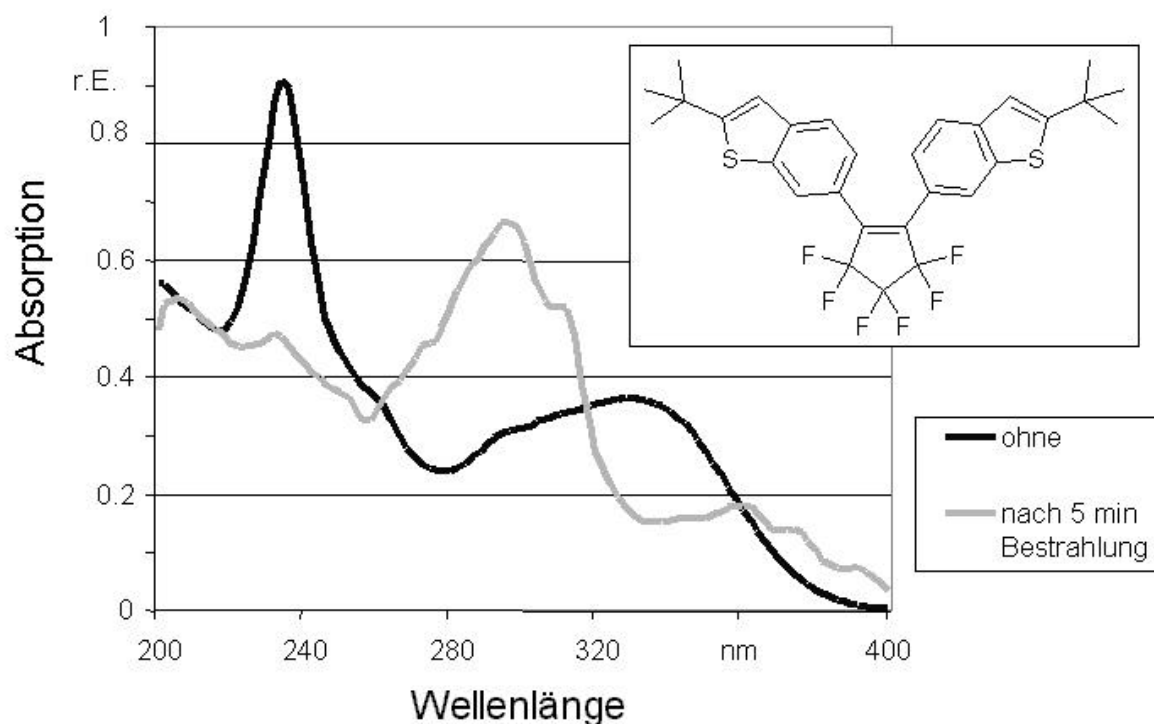
**Abbildung 33:** **52** nach Bestrahlung bei 312 nm in Methanol. Absorptionsmaximum des bestrahlten Zustands: 280 nm.

Das Absorptionsspektrum von Molekül **52** zeigt, dass es wie erwartet zu einer weiteren Verschiebung des Absorptionsmaximums um 8 nm in den gewünschten UV-Bereich, unter Beibehaltung des charakteristischen Absorptionsmaximums-Peaks, kommt.

Allerdings beruht der beobachtete Effekt wahrscheinlich nicht auf der Asymmetrie, sondern vielmehr auf dem Einfluss des Heteroaromaten Benzothiophen. Schon bei den in 3-Position verknüpften Molekülen war eine bathochrome Verschiebung des Spektrums beim Übergang von Benzofuran zu Benzothiophen zu beobachten (s. Kap. 4.5.). Das Spektrum der asymmetrischen Verbindung liegt mit seiner Verschiebung genau zwischen dem der symmetrischen Furan- und der symmetrischen Thiophenverbindung (s. u.).

#### 5.4. Symmetrische Variation des Heteroaromaten

Beim vollständigen Wechsel von einem Furan- zu einem Thiophensystem wurde das Absorptionsmaximum um weitere 16 nm bathochrom verschoben. Die Absorptionsbande bedeckt nun komplett den für den Menschen gefährlichen UV-B-Bereich (280 - 320 nm), was für ein Sonnenschutzmittel optimal ist.



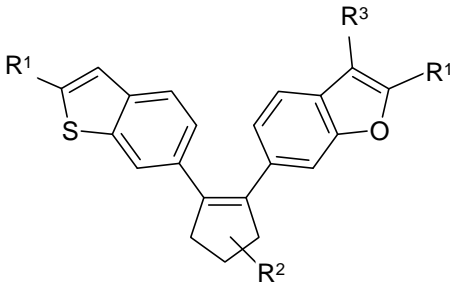
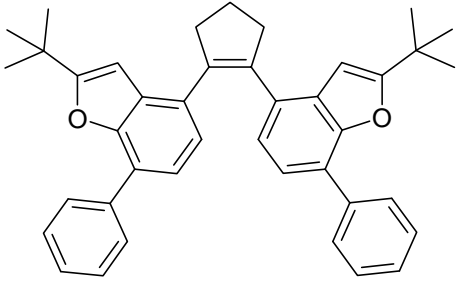
**Abbildung 34:** **53** bestrahlt bei 254 nm in Cyclohexan. Absorptionsmaximum des bestrahlten Zustands: 296 nm.

1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten **53** erfüllt die spektralen Anforderungen (sehr hohe Extinktion des geschalteten Isomers und Absorptionssteigerung im UV-B-Bereich) in überzeugender Weise.

## 5.5. Zusammenfassung

Die, in der Optimierungsphase B hergestellten, in 4- und 6-Position verbrückten Moleküle vom Typ 2 sollen im Folgenden noch einmal komplett zusammen dargestellt werden.

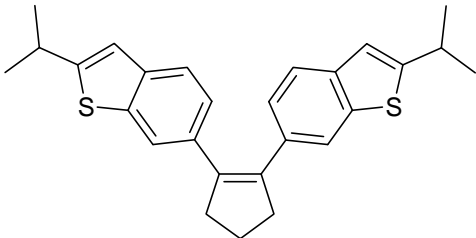
<p style="text-align: center;"><b>54</b></p>	<p>X: O, S.  R¹: <i>iso</i>-Propyl, <i>tert</i>-Butyl, <i>n</i>-Hexyl,  4-<i>n</i>-Butylphenyl.  R²: H, F.  R³: H, Methyl.</p>
--	--

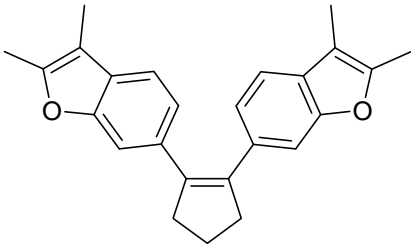
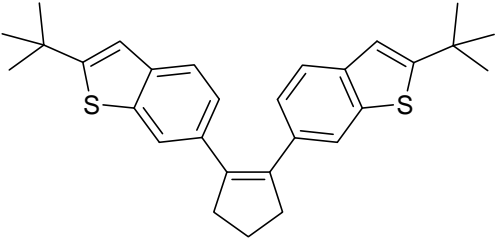
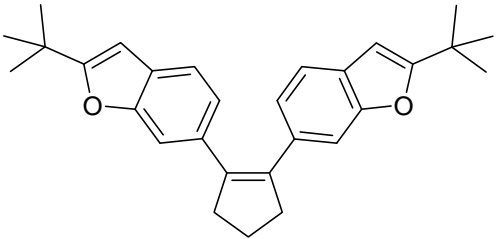
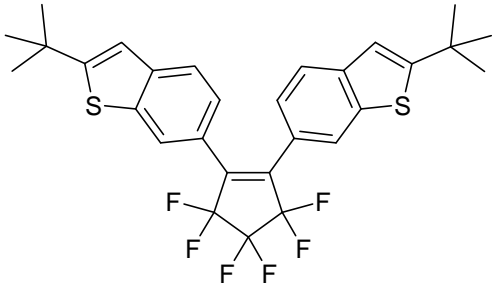
 <p style="text-align: center;"><b>55</b></p>	<p>R<sup>1</sup>: <i>tert</i>-Butyl.  R<sup>2</sup>: H, F.  R<sup>3</sup>: H, Methyl.</p>
 <p style="text-align: center;"><b>50</b></p>	

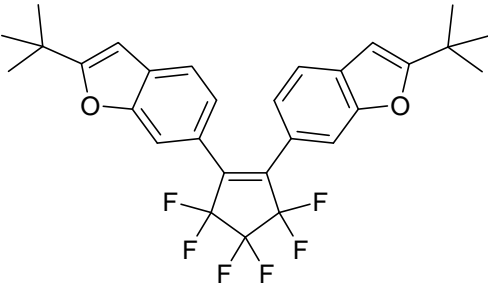
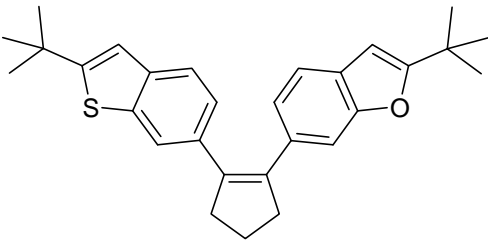
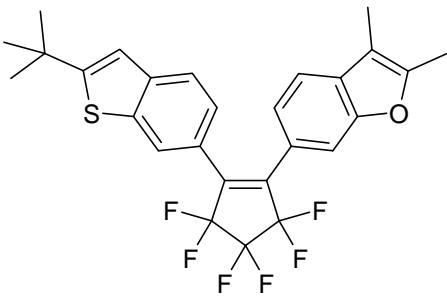
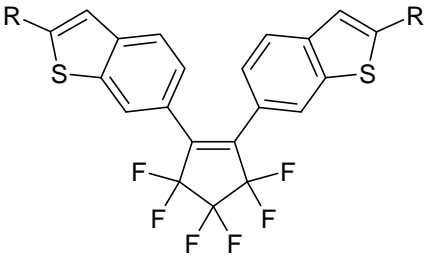
**Abbildung 35:** Übersicht über die Moleküle vom Typ 2

Bei den perhydrierten Verbindungen bezieht sich die Ausbeute auf die Diketonvorstufe (1 Stufe) und bei den perfluorierten Verbindungen auf die Monomervorstufe (2 Stufen). Alle Substanzen sind in der Literatur noch nicht beschrieben.

**Tabelle 7:** In 6-Position verbrückte Moleküle (Typ 2)

<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
<p>1,2-Bis(2'-<i>iso</i>-propyl-benzo[<i>b</i>]thien-6'-yl)cyclopenten</p> <p style="text-align: center;"><b>56</b></p>		<p style="text-align: center;">72 %</p>

<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
1,2-Bis(2',3'-di-methyl - benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)- cyclopenten <b>57</b>		68 %
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl- benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)- cyclopenten <b>58</b>		36 %
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl- benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)- cyclopenten <b>43</b>		74 %
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl- benzo[ <i>b</i> ]thien-6'- yl)perfluoro- cyclopenten <b>53</b>		16 %

<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten <b>51</b>		7 %
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten <b>59</b>		63 %
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2',3'-dimethylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten <b>52</b>		3 %
1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten <b>60</b>	R: <i>n</i> -Hexyl. 	20 %

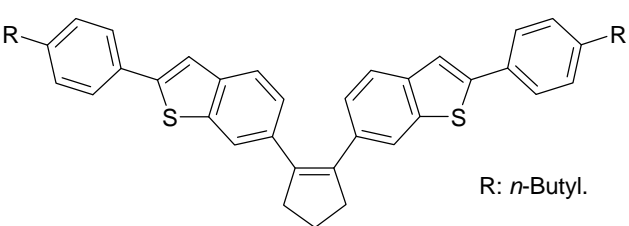
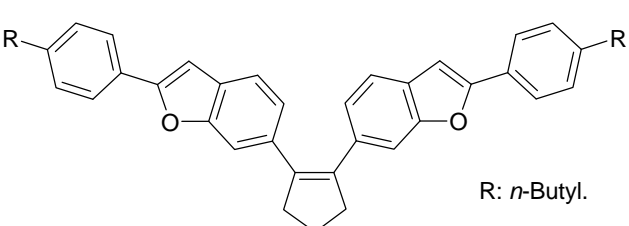
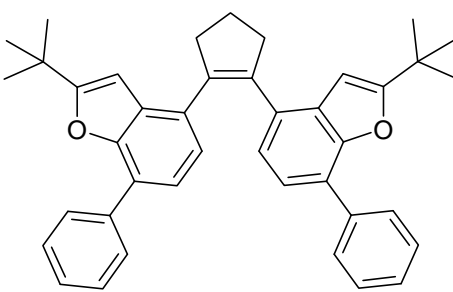
<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butyl-phenyl]-benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)-cyclopenten <b>61</b>	 <p>R: <i>n</i>-Butyl.</p>	45 %
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butyl-phenyl]-benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten <b>47</b>	 <p>R: <i>n</i>-Butyl.</p>	80 %

Tabelle 8: In 4-Position verbrücktes Molekül:

<u>Name:</u>	<u>Struktur:</u>	<u>Ausbeute:</u>
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl-7'-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan-4'-yl)-cyclopenten <b>50</b>		52 %

## 5.6. Diskussion der UV-Daten

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten, in 6-Position verbrückten Zielmoleküle wurden unmittelbar nach Aufarbeitung und Reinigung spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen entschieden darüber, in welche Richtung synthetisch weiter vorgegangen wurde. Entscheidend für die Bewertung der Moleküle war in den UV-Spektren die Lage der Maxima im

Normalzustand und im bestrahlten Zustand (s. **Tabelle 9**), die Steigerung der Extinktion nach Bestrahlung (s. **Tabelle 10**), sowie die Geschwindigkeit, mit der sich das neue photochemische Gleichgewicht einstellt (s. **Tabelle 11**). Um den Einfluss des Lösemittels auf die Absorption der Substanzen bewerten zu können, wurden die Spektren einmal im unpolaren Cyclohexan und im polaren Methanol aufgenommen.

Um Aussagen darüber treffen zu können, wie schnell sich die Moleküle mit ihrer Extinktion an die UV-Bestrahlung anpassen, wurden die Substanzen erst 1 Minute bei 312 nm und anschließend 1 Minute bei 254 nm bestrahlt. Allgemein kann man sagen, dass das photochemische Gleichgewicht umso schneller erreicht wird, je energiereicher (kurzwelliger) die UV-Strahlung ist. Es wurde angenommen, dass nach Bestrahlung bei 254 nm das photochemische Gleichgewicht erreicht ist. Der Wert von 312 nm stellt somit einen Zwischenstand zwischen dem Grundzustand und dem vollständigen photochemischen Gleichgewicht dar. Dieser Zwischenzustand ist notwendig, um den Anpassungsprozess an das neue photochemische Gleichgewicht beobachten zu können (s. **Tabelle 11**). Für **Tabelle 9** und **Tabelle 10** sind nur die Spektren nach 254 nm Bestrahlung aussagerelevant.

**Tabelle 9:** Verschiebung der Absorptionsmaxima (Abs.-Max. [in nm])

	Lösemittel:			
	Cyclohexan		Methanol	
	Bestrahlung: ohne                      nach [254 nm]		Bestrahlung: ohne                      nach [254 nm]	
<b><u>Substanz:</u></b>	Abs.-Max.	Abs.-Max.	Abs.-Max.	Abs.-Max.
<b>43</b>	212	264	210	264
<b>57</b>	216	268	214	268
<b>51</b>	212	272	208	268
<b>59</b>	210	274	208	258

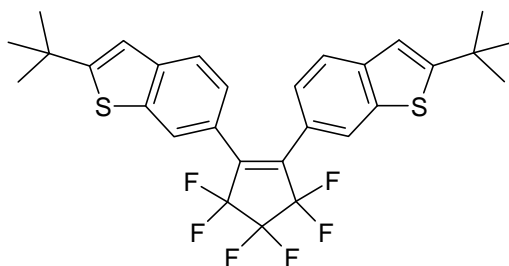


	Lösemittel:			
	Cyclohexan		Methanol	
	Bestrahlung:		Bestrahlung:	
	ohne	nach [254 nm]	ohne	nach [254 nm]
<u>Substanz:</u>	Abs.-Max.	Abs.-Max.	Abs.-Max.	Abs.-Max.
<b>60</b>	234	278	232	294
<b>52</b>	226	284	206	280
<b>58</b>	236	292	232	290
<b>53</b>	234	294	234	294
<b>47</b>	318	316	314	314
<b>61</b>	316	316	318	314

Die Tabelle zeigt den Weg der Optimierung von **43** bis **53**, welches das optimale Maximum hat. Die  $\pi$ -System verlängerten Moleküle **61** und **47** zeigen bei Bestrahlung keine Veränderung bzw. Abnahme der maximalen Wellenlänge. Die Tabelle ist geordnet nach den Maxima in Cyclohexan. Die Absorption in Cyclohexan ist für ein Sonnenschutzmittel wichtiger als in Methanol, da das fertige Produkt über hydrophobe Eigenschaften verfügen sollte, um nicht von Spritzwasser oder Schweiß ausgewaschen zu werden.

Die Zunahme erfolgt ausgehend von den beiden perhydrierten Benzofuranderivaten **43** und **57**, welche ein fast identisches Absorptionsverhalten haben, durch Einführung einer perfluorierten Cyclopentenbrücke (**51**) und dem Ersatz erst einer (**52** und **59**) und dann der zweiten Benzofurangruppe durch Benzothiophengruppen (**53**, **58** und **60**). Alle Schritte tragen gemeinsam zu

einer bathochromen Verschiebung der maximalen Absorptionswellenlänge bei. Somit ergibt sich das optimale Zielmolekül **53**:



1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten **53**

Eine Verlängerung des  $\pi$ -Systems bei den Molekülen **61** und **47** bewirkt keine weitere bathochrome Verschiebung, da hier die Moleküle schon im isomerisierten Zustand vorliegen.

Das Lösemittel zeigt kaum Einfluss auf die Absorptionsmaxima. Lediglich die Maxima vom perfluorierten Benzothiophenderivat **60** und dem perhydrierten asymmetrischen **59** sind etwas verschoben. **60** zeigt in Methanol eine ähnlich gute Maximumverschiebung wie **53**. Dies ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Molekülstruktur. Im Unterschied zu **53** trägt **60** statt einer *tert*-Butylgruppe eine *n*-Hexylgruppe in 2-Position. Diese stark lipophile Gruppe könnte der Grund für das veränderte Absorptionsverhalten im unpolaren Cyclohexan darstellen.

Das asymmetrische **59** sollte mit seinen Absorptionsmaxima genau zwischen den Maxima von den symmetrischen **43** und **58** liegen. Dies ist in Cyclohexan der Fall. In Methanol könnte sich die Polarität im Molekül **59** auf das Absorptionsverhalten auswirken und der Grund für das abweichende Verhalten sein.

**Tabelle 10:** Steigerung ( $\Delta$ ) der Extinktion [ $\text{in cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

(an der Abs.-Max.-Wellenlänge nach Bestrahlung)

<b>Substanz:</b>	Lösemittel:					
	Cyclohexan			Methanol		
	Bestrahlung:			Bestrahlung:		
	ohne	nach [254 nm]	$\Delta$	ohne	nach [254 nm]	$\Delta$
<b>51</b>	10.568	37.007	26.439	12.744	36.309	23.565

<b>Substanz:</b>	Lösungsmittel:					
	Cyclohexan			Methanol		
	Bestrahlung:			Bestrahlung:		
	ohne	nach [254 nm]	$\Delta$	ohne	nach [254 nm]	$\Delta$
<b>43</b>	22.857	44.129	21.272	24.111	46.329	22.218
<b>57</b>	20.720	39.634	18.914	19.254	37.699	18.445
<b>52</b>	13.335	31.448	18.113	12.362	31.610	19.248
<b>60</b>	12.339	30.434	18.095	9.967	20.049	10.082
<b>58</b>	17.000	33.155	16.155	18.940	31.073	12.133
<b>59</b>	15.935	26.388	10.453	21.204	27.100	5.896
<b>53</b>	17.081	22.908	5.827	18.570	40.056	21.486
<b>61</b>	43.788	43.503	-285	31.134	32.581	1.447
<b>47</b>	44.888	30.924	-13.964	42.040	30.549	-11.491

Die Extinktions-Steigerungen sind bei fast allen Molekülen ähnlich gut. Sie liegen bei ca. 15.000 bis 25.000  $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dies ist auf die ähnlichen Molekülgrundstrukturen zurückzuführen. Die Moleküle verdoppeln bzw. verdreifachen ihre Extinktion nach Bestrahlung. Für das angestrebte Sonnenschutzmittel ist dieses Verhalten günstig, da so der adaptive Effekt deutlich ausgeprägt ist.

Auffälligkeiten zeigen die Spektren von **53** in Cyclohexan, dem perfluorierten Benzothiophenderivat **60** und dem perhydrierten asymmetrischen **59** in Methanol. Auch die  $\pi$ -System verlängerten Moleküle **61** und **47** stellen wiederum eine Ausnahme dar. **61** zeigt so gut wie keine Änderung, und **47** zeigt den genau umgekehrten Effekt gegenüber den anderen Molekülen nämlich eine Abnahme der Extinktion.

Bei den perfluorierten Benzothiophenderivaten **53** und **60**, die sich nur durch ihren Rest in 2-Position unterscheiden, tritt wieder eine Wechselwirkung mit dem Lösemittel auf, wie dies schon in **Tabelle 9** zu beobachten war (s. o.). Diesmal bewirkt die unpolare *n*-Hexyl-Gruppe von **60** einen wesentlich geringen (ca. 50 %) Anstieg der Absorption im polaren Lösemittel. Umgekehrt bewirkt die *tert*-Butyl-Gruppe von **53** im unpolaren Cyclohexan einen wesentlich geringeren Absorptionsanstieg als in Methanol. Allerdings verläuft die Absorptionsanpassung von **53** in Cyclohexan nur verzögert (s. u.). Bei längerer Bestrahlung steigt die Absorption auf einen ähnlich guten Wert wie in Methanol an (s. **Abbildung 39**). Bei dem asymmetrischen **59** wirkt sich die Molekulpolarität (s. **Tabelle 9**) diesmal durch einen geringeren Absorptionsanstieg in Methanol aus (ca. 50 %).

Bei der Bewertung der Anpassung an das photochemische Gleichgewicht wird wie oben bereits erwähnt davon ausgegangen, dass nach 1 minütiger Bestrahlung bei 254 nm das photochemische Gleichgewicht erreicht ist (100 %). Ohne Bestrahlung liegt das Molekül im Grundzustand vor (0 %). Die Prozentangabe nach 1 minütiger Bestrahlung bei 312 nm zeigt an, wie schnell das Molekül das photochemische Gleichgewicht erreicht. Die  $\pi$ -System verlängerten Moleküle **61** und **47** wurden, aus den Gründen, die sich aus **Tabelle 9** und **Tabelle 10** ergeben, nicht mehr untersucht.

**Tabelle 11:** Anpassungsgeschwindigkeit an das photochemische Gleichgewicht

<b>Substanz:</b>	Lösemittel:					
	Cyclohexan			Methanol		
	Bestrahlung:			Bestrahlung:		
	ohne	312 nm	254 nm	ohne	312 nm	254 nm
<b>51</b>	10.568	35.117 (93 %)	37.007	12.744	34.788 (94%)	36.309
<b>43</b>	22.857	44.747 (100 %)	44.129	24.111	45.349 (96%)	46.329

<u>Substanz:</u>	Lösemittel:					
	Cyclohexan			Methanol		
	Bestrahlung:			Bestrahlung:		
	ohne	312 nm	254 nm	ohne	312 nm	254 nm
<b>57</b>	20.720	41.128 ( 100 %)	39.634	19.254	34.352 (82%)	37.699
<b>52</b>	13.335	26.861 ( 75%)	31.448	12.362	30.018 (92%)	31.610
<b>60</b>	12.339	28.469 (89 %)	30.434	9.967	18.392 (84 %)	20.049
<b>58</b>	17.000	29.100 (100 %)	33.155	18.940	26.754 (64 %)	31.073
<b>59</b>	15.935	25.734 (94 %)	26.388	21.204	26.808 (95%)	27.100
<b>53</b>	17.081	19.419 (40 %)	22.908	18.570	38.311 (92 %)	40.056

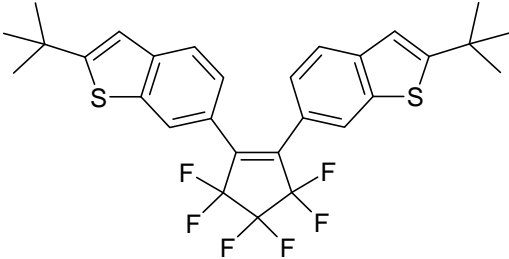
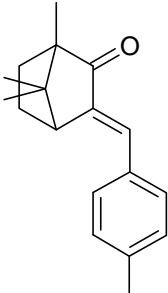
Die Anpassung an die UV-Strahlung verläuft allgemein, sowohl in Cyclohexan, als auch Methanol, sehr schnell (80 –100%). Ausnahmen bilden das perhydrierte **58** (mit 64 % in Methanol), das perfluorierte asymmetrische **52** und **53** in Cyclohexan. Hierbei bildet das asymmetrische **52** mit 75 % einen Zwischenwert zwischen den symmetrischen **51** mit 93 % und **53** mit 40 %. **52** unterscheidet sich von **51** und **53** durch den Austausch eines Heteroaromaten. Es sollte deswegen mit seinen Eigenschaften zwischen **51** und **53** liegen. Dieser Umstand wurde auch bei vielen anderen Untersuchungen, wie z. B. die Lage der Absorptionsmaxima, beobachtet.

Eine Besonderheit ist **53** mit einer langsamen Anpassungsgeschwindigkeit von 40 %, im Gegensatz zu 92 % in Methanol. Allerdings sollte man nicht die Nützlichkeit dieses Umstands übersehen. Die

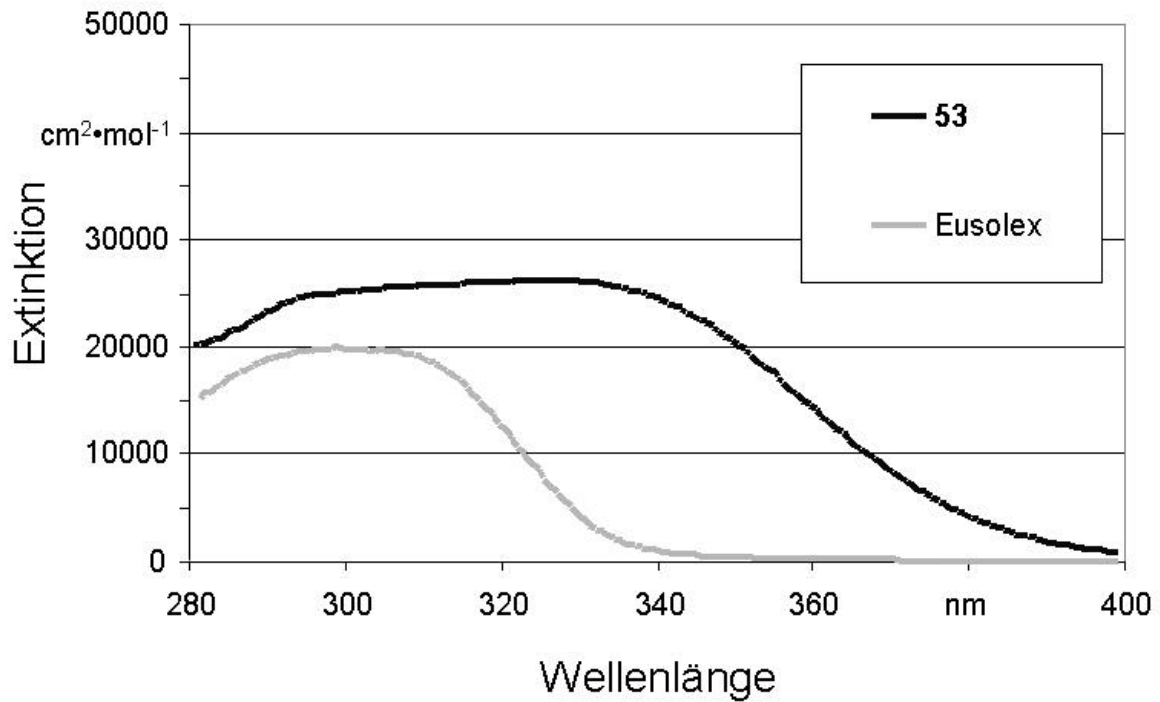
Wahl des Lösemittels beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der sich das photochemische Gleichgewicht einstellt. Durch die unterschiedliche Zeit, die benötigt wird, um das photochemische Gleichgewicht zu erreichen, kann man Sonnenschutzmittel entwickeln, die auf den Hauttyp und Sonnenempfindlichkeit abgestimmt sind. Sonnencremegrundlagen werden gekennzeichnet durch ein unterschiedliches Öl/Wasser-Verhältnis.<sup>[2]</sup> Für empfindliche Haut würde sich eine polare Sonnencremegrundlage mit einem größerem Wasseranteil anbieten, welche schnell zu einem Schaltvorgang und damit hohem Sonnenschutz führen würde. Für einen dunkleren Hauttyp könnte man dagegen eine unpolare Sonnencremegrundlage mit einem größeren Ölanteil verwenden, da der relativ schwache Sonnenschutz der neu entwickelten Systeme bei Beginn der Sonnenbestrahlung, wie im Antrag angestrebt, die Entwicklung des Eigenschutzes der Haut fördern würde.

### 5.7. Vergleich mit einem konventionellen Sonnenschutzmittel

Um die Leistungsfähigkeit des optimierten Zielmoleküls 1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten **53** zu demonstrieren, wurde es mit dem konventionellen Sonnenschutzmittel, Eusolex 6300 3-(4-Methylbenzyliden)-campher **1** der Firma Merck, verglichen.

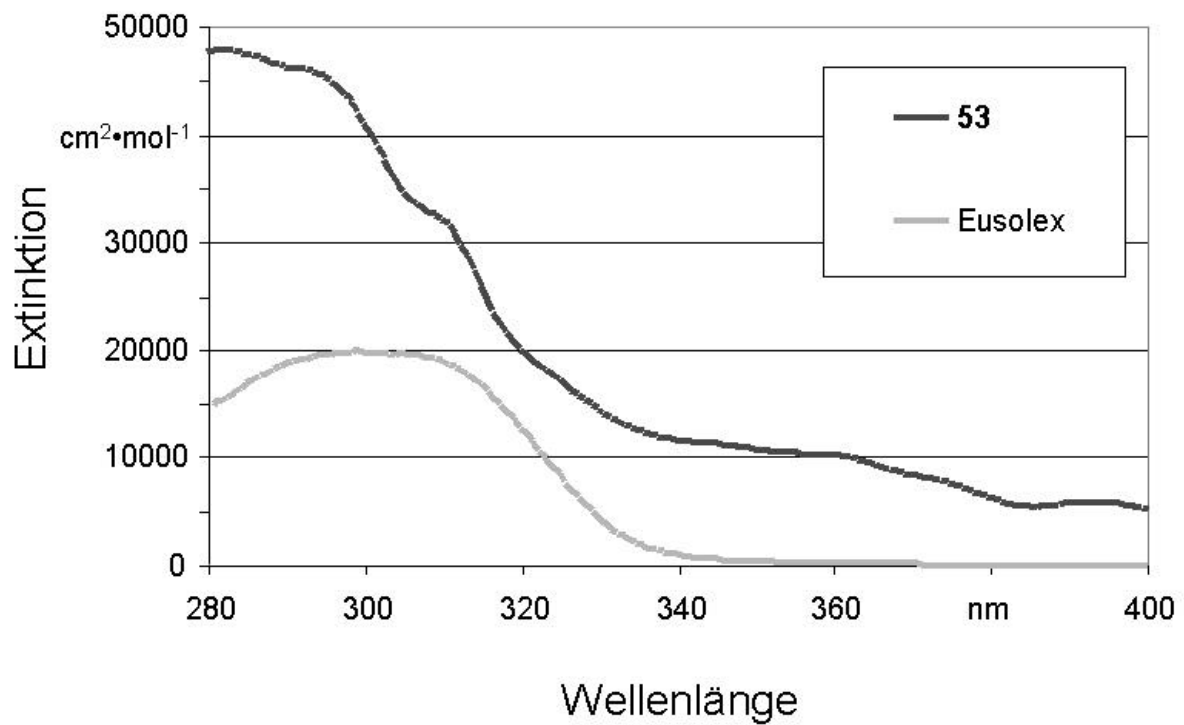
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten <b>53</b>	<b>Eusolex 6300</b> 3-(4-Methylbenzyliden)- campher <b>1</b>
 <p style="text-align: center;"><b>53</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>

Als Bestrahlungsmethode wurde die 10 minütige Bestrahlung mit einem Sonnenlichtsimulator (s. Kap. 3.) in Cyclohexan gewählt.



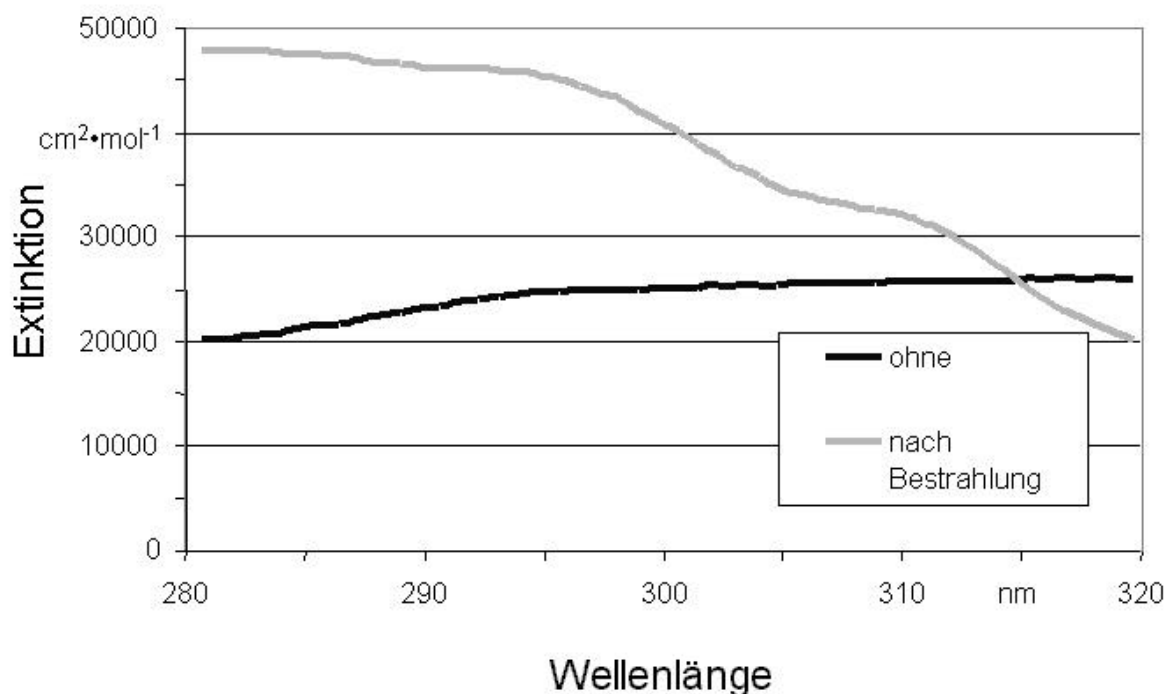
**Abbildung 36:** Extinktion von **53** und Eusolex vor Bestrahlung.

Die Extinktion von **53** liegt bereits im Grundzustand im UV-B-Bereich (280 - 320 nm) auf dem Niveau des konventionellen Sonnenschutzmittels. Außerdem zeigt es eine gute Extinktion im UV-A-Bereich (320 - 400 nm).



**Abbildung 37:** Extinktion von **53** und Eusolex nach Bestrahlung

Während sich die Extinktion von Eusolex 6300 bei Bestrahlung nicht ändert, steigt sie bei **53** im UV-B-Bereich stark an. Sie ist durchweg höher und bei 300 nm doppelt so hoch wie die Extinktion des konventionellen Sonnenschutzmittels. Für den „Sonnenanbeter“ bedeutet dies, dass er durch die halbe Menge Sonnenschutzmittel genau so gut geschützt ist.



**Abbildung 38:** Schalten von **53** im UV-B-Bereich

Abschließend soll noch die Absorption von **53** (ohne und nach Bestrahlung) im UV-B-Bereich betrachtet werden. Es soll hier noch einmal der starke Absorptionsunterschied, im für den Sonnenschutz interessanten Wellenlängenbereich, verdeutlicht werden. Nur mit einem derartig starken Absorptionsunterschied ist es möglich, den gewünschten adaptiven Effekt zu erreichen, da sich dieser immer auf die prozentuale Absorptionzunahme bzw. -abnahme bezieht.

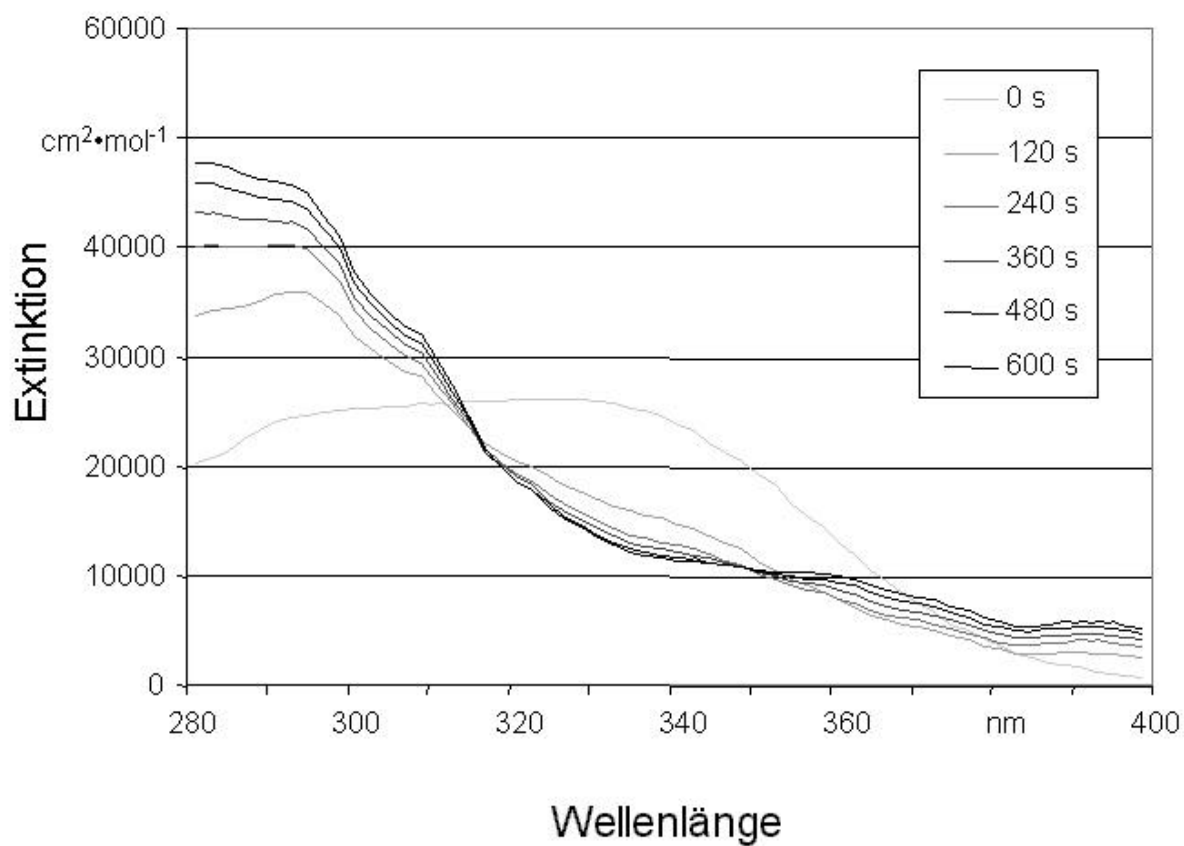
Der Absorptionsanstieg liegt im Bereich von 280 bis 310 nm zwischen 137 bis 26 %. Erst nach 310 nm fällt der Anstieg etwas geringer aus. Über 315 nm kommt es zu einer Abnahme der Absorption. Dies geschieht jedoch im für die menschliche Haut ungefährlicheren langwelligeren Bereich. Vergleicht man in diesem Bereich die Absorptionen mit dem konventionellen Sonnenschutzmittel **1** so liegt das Zielmolekül **53** trotz Abnahme der Absorption auch in diesem Bereich immer noch deutlich über **1** (s. o.).

## 5.8. Sonnenlichtspektrum von Zielmolekül **53**

Wie bereits in Kap. 4.5. erwähnt, ist kein entscheidender Unterschied zwischen der Bestrahlung mit einer Wellenlänge und der Bestrahlung mit dem kompletten Sonnenlichtspektrum bei den Molekülen



vom Typ 2 zu beobachten. **Abbildung 39** zeigt die schrittweise erfolgende Anpassung an die veränderte Einstrahlung.



**Abbildung 39:** Absorptionsverhalten von Molekül 53, nach Sonnenlichtbestrahlung (in Ethanol).

Man kann deutlich erkennen, dass mit zunehmender Einstrahlzeit die Absorption der Substanz im UV-B-Bereich ansteigt.

## 6. Stabilitätsuntersuchungen

Ein sehr wichtiges Kriterium für ein Sonnenschutzmittel ist seine Stabilität. Deswegen mussten die favorisierten, in 6-Position verbrückten Diarylethene **53**, **43**, **58**, **51**, **59**, **52**, **61** und **47** auf ihre Stabilität untersucht werden. Dabei ist sowohl die Stabilität während der Anwendung auf der Haut, als auch während der Lagerung (Langzeitstabilität) zu berücksichtigen. Bei der Anwendung als Sonnenschutz auf der Haut ist neben der Stabilität gegenüber Luft und Wasser vor allem die Beständigkeit gegenüber der energiereichen UV-Strahlung entscheidend. Die hergestellten in 6-Position verbrückten Diarylethene verfügen über die bei Strahlung absorbierenden Sonnenschutzmitteln so wichtige Blitzableiterfunktion (s. **Abbildung 4**). Daneben ist es auch möglich, die gefährliche kurzwellige Strahlung durch Fluoreszenz in langwelligere, ungefährlichere Strahlung abzubauen. Entscheidend ist hier der Stokes-Shift, der angibt wie weit dieser Abbau geht.<sup>[34]</sup>

Im Folgenden soll nun zuerst auf die Fluoreszenz und den Stokes-Shift der Substanzen eingegangen werden. Anschließend soll die Photostabilität durch den Abbau des Fluoreszenz-Signals bestimmt werden. Hierzu werden die Substanzen kurzwelliger, energiereicher Strahlung (254 nm) ausgesetzt und nach 1 bzw. 5 Minuten auf eine Veränderung ihres Fluoreszenz-Signals untersucht. Die Fluoreszenz-Untersuchung bietet hier gegenüber dem UV-Vis-Spektrum den Vorteil, dass mit wesentlich kleineren Konzentrationen (1:1000) gearbeitet werden kann, und dass durch Strahlung zerstörte Moleküle die Messung mit ihrer Absorption nicht stören können.<sup>[35]</sup>

Als drittes soll dann die Langzeitstabilität durch Aufnahme von  $^1\text{H}$  NMR-Spektren bewertet werden. Kommt es zu einem Abbau über einen bestimmten Zeitraum, so müsste dies anhand einer Spektrumsveränderung zu erkennen sein. Die Moleküle werden hierbei in Lösung aufbewahrt, was einer Sonnencreme mit dem Sonnenschutzmittel in der Cremegrundlage entsprechen würde.

### 6.1. Fluoreszenz und Stokes-Shift

Die folgenden Tabellen zeigen die Maxima der Anregungs- und der Emissionsspektren. Zur Aufnahme des Anregungsspektrums wird das Maximum der Emission beobachtet, während die Substanz mit verschiedenen Wellenlängen (200 – 800 nm) bestrahlt wird.

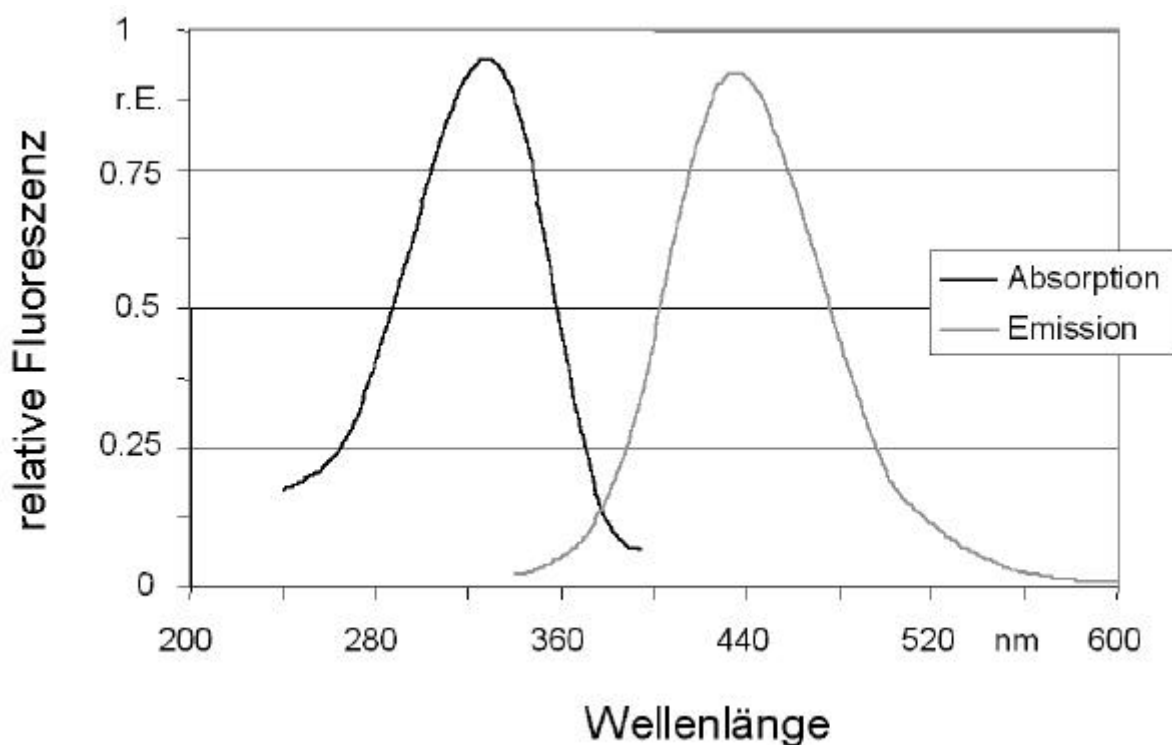


Abbildung 40: Fluoreszenzspektrum von **53** (Grundzustand)

Die Wellenlänge, welche die intensivste Fluoreszenz (relative Fluoreszenz/  $F_{\text{rel}}$ ) zeigt, stellt das Maximum des Anregungsspektrums dar. Dies ist bei **53** 330 nm mit der  $F_{\text{rel}}$  76. Mit ihr wird die Substanz anschließend bestrahlt, um das Emissionsspektrum und das Emissionsmaximum zu bestimmen.<sup>[36]</sup> Bei **53** ist dies 437 nm mit der  $F_{\text{rel}}$  74. Da man am Anfang der Untersuchung aber das Emissionsspektrum noch nicht kennt, muss man von einem Erfahrungswert ausgehen und sich dann in mehreren Messungen den Maxima annähern.

Die Absorption in der Fluoreszenz ist nicht zu verwechseln mit der Absorption in den UV/Vis-Spektren. In der Fluoreszenzmessung gibt das Absorptionsspektrum die Intensitäten der Wellenlängen wieder, mit welcher diese in emittierende Strahlung (Fluoreszenz) umgewandelt werden. Je stärker eine Wellenlänge von einer Verbindung in emittierende Strahlung umgewandelt wird, desto höher ist die  $F_{\text{rel}}$ . Neben der relativen Fluoreszenz, die auch von der Konzentration abhängig ist, gibt es die Quantenausbeute. Sie ist konzentrationsunabhängig und gibt an, wie viele der eingestrahnten Lichtquanten wieder emittiert werden. Der maximale Wert ist hier 1.

Der Stokes-Shift stellt den Wellenlängenabstand des Anregungs- und Emissionsspektrums dar.<sup>[37]</sup> Er ist ein Maß dafür, wie viel Energie ein durch Lichtenergie angeregtes Molekül verliert, bevor es selbst Licht emittiert. Für ein Sonnenschutzmittel, welches die Sonnenstrahlung absorbiert und nicht reflektiert, ist die Umwandlung von für die menschliche Haut gefährliche, kurzwellige in ungefährlichere langwelligere Strahlung entscheidend. Daher ist es wichtig, dass sich der Stokes-Shift über einen möglichst großen Wellenlängenbereich erstreckt und, bei Anregung durch energiereiche kurzwellige Strahlung, nur noch ungefährliche Strahlung im sichtbaren Bereich emittiert wird.

Die relative Fluoreszenz ( $F_{\text{rel}}$ ) der Maxima ist ein Maß für die Quantenausbeute der fluoreszierenden Substanzen.<sup>[36]</sup> Er ist in den Tabellen im hellgrauen Bereich dargestellt. Die  $F_{\text{rel}}$  ist für Anregungs- und Emissionsmaximum immer gleich, da man in beiden Fällen mit der gleichen Wellenlänge einstrahlt und die gleiche Wellenlänge beobachtet. Die Quantenausbeute besagt, wie viel der eingestrahnten Lichtquanten von einem Molekül wieder emittiert werden. Im Idealfall werden alle Lichtquanten emittiert. Moleküle, die dies tun, haben eine Quantenausbeute von 1. Im Normalfall liegt der Wert der Quantenausbeute deutlich unter 1. Dies bedeutet, dass ein Großteil der Lichtquanten in Wärmeenergie umgewandelt werden. Moleküle mit einer starken Fluoreszenz haben eine Quantenausbeute von 1 - 0.1. Auf die genaue Bestimmung der Quantenausbeute der vermessenen Substanzen wurde verzichtet, da sie äußerst kompliziert ist und eine ungefähre Bestimmung über die  $F_{\text{rel}}$  ausreichend ist.<sup>[38]</sup>

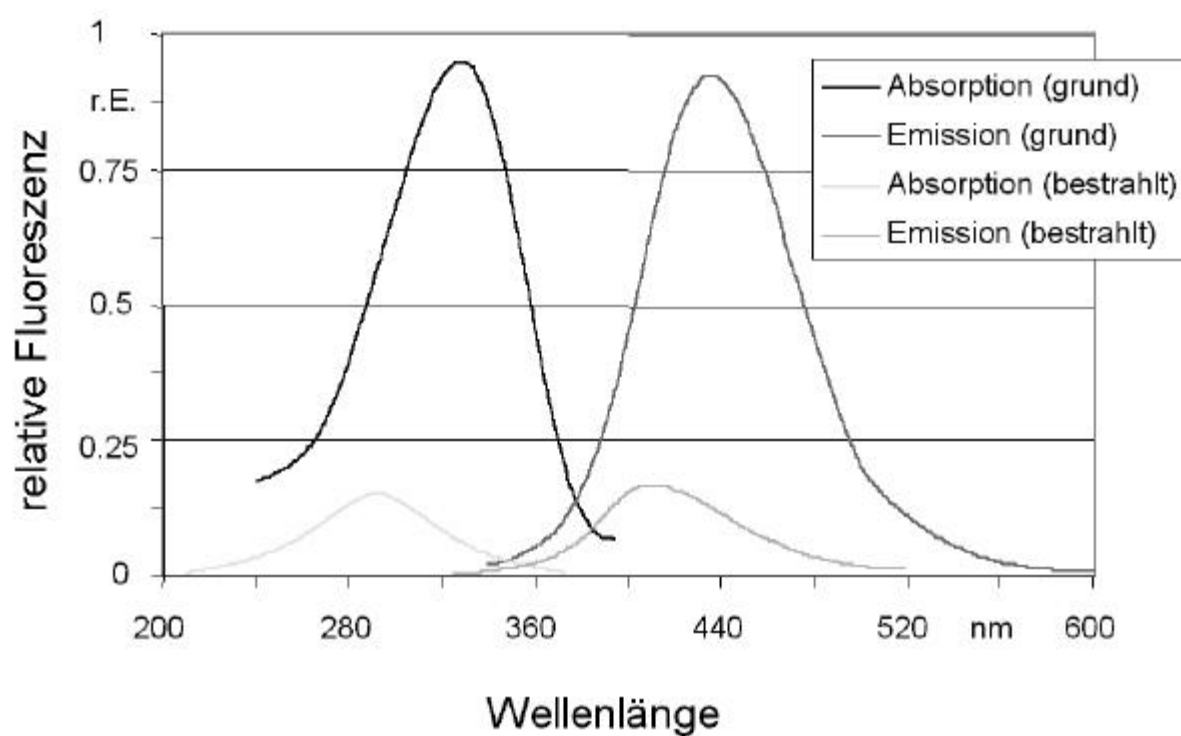
Allerdings hängt die  $F_{\text{rel}}$  mit der Spannung des Photomultipliers (eV) zusammen. Der Photomultiplier verstärkt das Fluoreszenz-Signal. Dies ist nötig, da man bei Fluoreszenzmessungen mit möglichst geringen Lichtintensitäten und niedrigen Substanzkonzentrationen misst. Je höher der eV-Wert, desto höher ist auch die relative Fluoreszenz. Will man also die  $F_{\text{rel}}$ -Werte miteinander vergleichen, so muss man immer auch die eV-Werte mit berücksichtigen.

**Tabelle 12:** Fluoreszenz der Moleküle im Grundzustand

<u>Substanz</u>	Maximum [in nm]:		Stokes-Shift [in nm]	Relative Fluoreszenz der Maxima ( $F_{\text{rel}}$ )	eV
	Anregung	Emission			
<b>43</b>	311	410	99	125	500
<b>51</b>	322	441	119	106	450
<b>52</b>	331	445	114	85	500
<b>59</b>	308	413	105	83	500
<b>58</b>	309	412	103	134	500

<u>Substanz</u>	Maximum [in nm]:		Stokes-Shift [in nm]	Relative Fluoreszenz der Maxima ( $F_{rel}$ )	eV
	Anregung	Emission			
<b>53</b>	329	436	107	76	500
<b>47</b>	327	423	96	64	400
<b>61</b>	341	436	95	66	400

Die **Tabelle 12** zeigt die Fluoreszenzdaten der Substanzen im Grundzustand. Nachdem die Moleküle 1 Minute mit einer UV-Handlampe (254 nm) bestrahlt wurden, verändert sich ihre Fluoreszenz. Dies zeigt **Tabelle 13**. Zu beachten ist, dass die Intensität bei der Fluoreszenzmessungsbestrahlung wesentlich schwächer ist, als die Intensität der UV-Handlampe. Durch die Bestrahlung bei der Fluoreszenzmessung wird keine Strukturänderung erzielt.



**Abbildung 41:** Fluoreszenzspektrum von **53** (Vergleich: Grundzustand - bestrahlter Zustand)

Die Strukturen des Grundzustandes und des bestrahlten Zustands sind im Kap. 4.6. erläutert. Zu beachten ist, dass der bestrahlte Zustand eine Mischung aus zwei verschiedenen Molekülstrukturen darstellt. Außerdem ist die Besonderheit der  $\pi$ -System verlängerten Moleküle **61** und **47** zu beachten. Im Vergleich zu den anderen zeigen diese beiden Moleküle keine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Bestrahlung. Des weiteren liegt **47** im Grundzustand in einer anderen Konformation als die anderen Derivate (s. Kap. 4.6.) vor.

**Tabelle 13:** Fluoreszenz der Moleküle im bestrahlten Zustand (1 min / 254 nm)

<u>Substanz</u>	Maximum [in nm]:		Stokes-Shift [in nm]	Relative Fluoreszenz der Maxima (F <sub>rel</sub> )	eV
	Anregung	Emission			
<b>43</b>	354	408	54	51	500
<b>51</b>	343	397	54	97	450
<b>52</b>	355	406	51	27	500
<b>59</b>	358	410	52	26	500
<b>58</b>	366	425	59	10	500
<b>53</b>	364	410	47	11	500
<b>47</b>	313	359	46	15	400
<b>61</b>	316	390	74	6	400

Bei den meisten Verbindungen im Grundzustand beträgt der Stokes-Shift ca. 100 nm (95 – 119 nm). Nach Bestrahlung ist der Stokes-Shift auf ca. 50 nm (47 – 59 nm) verkürzt. Die Stokes-Shifts

verschieben aber die Emissionsmaxima (397 – 445 nm) in den Bereich des sichtbaren Lichts. Das kurzwellige, gefährliche UV-Sonnenlicht wird also ausreichend weit in den ungefährlichen Wellenlängenbereich verschoben.

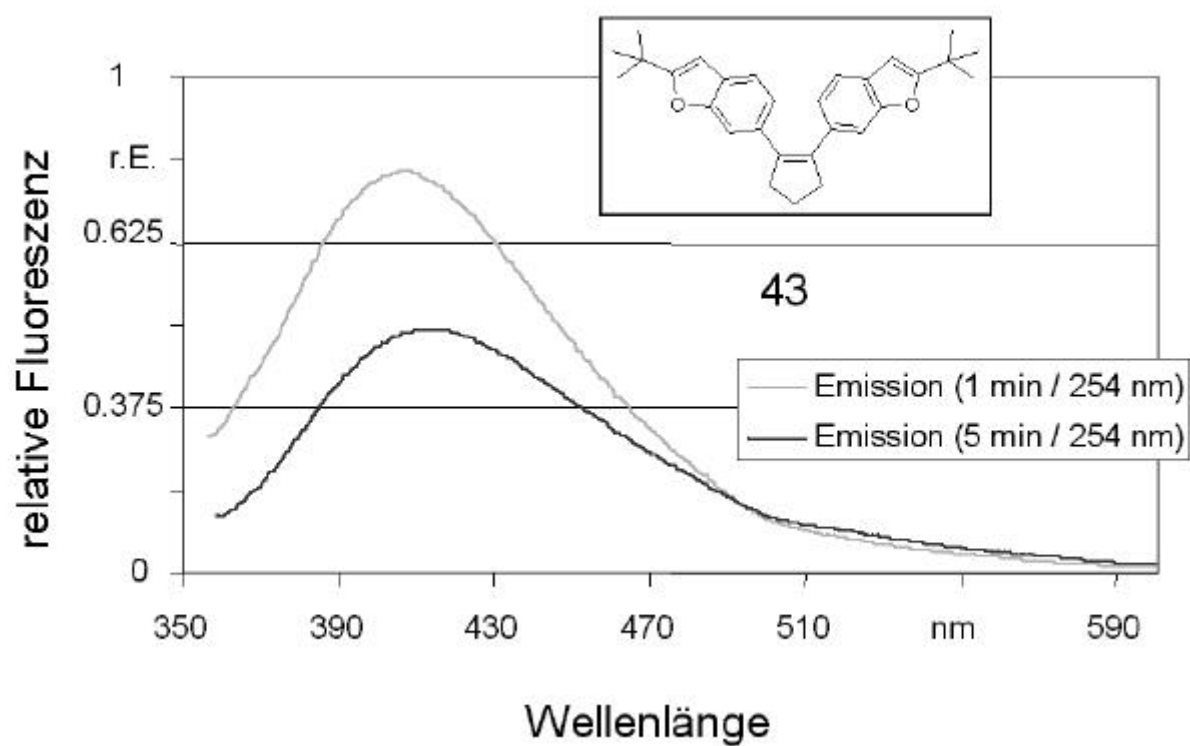
Nur die  $\pi$ -System verlängerten Moleküle **61** und **47** weichen von diesem Verhalten ab. Während die Emissionswellenlänge von **61** mit 390 nm noch in der Nähe der sichtbaren Wellenlängen liegt, ist die Emissionswellenlänge von **47** mit 359 nm zu kurzwellig, und liegt inmitten der nicht ungefährlichen UV-A-Strahlung. Außerdem fällt der Stokes-Shift bei **61** mit 74 nm im bestrahlten Zustand aus der Reihe.

Während die Emissionswellenlängen bei allen Verbindungen, außer **61** und **47**, relativ ähnlich sowohl im Grundzustand als auch im bestrahlten Zustand sind, werden die Maxima der Anregungswellenlängen um ca. 40 nm von ca. 315 (308 – 329 nm) auf ca. 355 (343 – 366 nm) nm nach Bestrahlung bathochrom verschoben. Die Anregungsmaxima von **61** und **47** werden dagegen hypsochrom verschoben, von 327 bzw. 341 auf 313 bzw. 316.

Die  $F_{\text{rel}}$ -Werte im hellgrauen Bereich der Tabellen sind bei den bestrahlten Systemen zum Teil deutlich niedriger als bei den Grundzustandsmolekülen (9 – 124  $F_{\text{rel}}$ -Einheiten). Da dieses Verhalten auch bei **47** auftritt, wird dieser Umstand wohl nicht damit zusammenhängen, dass eine einzige andere Struktur auftritt, sondern dass nach Bestrahlung vielmehr eine Mischung von verschiedenen Molekülstrukturen vorhanden ist. Es kommt dann durch die unterschiedlichen Strukturen zu Fluoreszenzlöschungsvorgängen.<sup>[34]</sup>

## 6.2. Photostabilität

Die bestrahlten Messlösungen (**Tabelle 13**) wurden noch einmal 5 Minuten mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Aus der Veränderung der  $F_{\text{rel}}$ -Werte des Emissionsmaximums lassen sich Rückschlüsse auf die UV-Stabilität der Substanzen ziehen.



**Abbildung 42:** Emissionsspektrum von **43** nach 1 bzw. 5 minütiger Bestrahlung bei 254 nm

**Tabelle 14:** Photostabilität der bestrahlten Moleküle (1 bzw. 5 min / 254 nm)

<u>Substanz</u>	Relative Fluoreszenz ( $F_{rel}$ ) der Maxima nach Bestrahlung:		Abbau in %
	1 min	5 min	
<b>43</b>	51	31	39
<b>47</b>	15	4	73
<b>51</b>	97	86	11
<b>52</b>	27	15	44
<b>59</b>	26	17	35



<b>Substanz</b>	Relative Fluoreszenz ( $F_{rel}$ ) der Maxima nach Bestrahlung:		Abbau in %
	1 min	5 min	
<b>58</b>	10	9	10
<b>61</b>	6	3	50
<b>53</b>	11	11	0

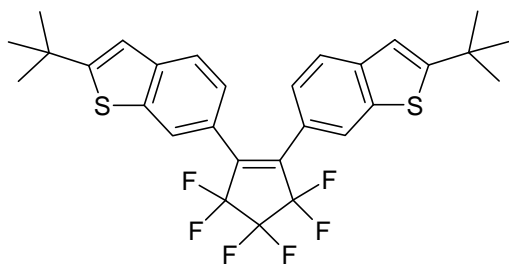
Bei Bestrahlung stellten sich die perfluorierten Cyclopentene **51**, **52** und **53** stabiler als die perhydrierten **43**, **47**, **50**, **59**, **58** und **61** heraus. Dies zeigt sich an den Thiophen- und an den Furan-Systemen. Thiophenverbindungen **58**, **61** und **53** sind stabiler als die Furanverbindungen **43**, **47**, **51** und **50**. Die Stabilität des perhydrierten asymmetrischen Cyclopentens **59** ist ziemlich genau eine Mischung aus den beiden entsprechenden symmetrischen Systemen. Das perfluorierte asymmetrische System **52** ist instabiler als die verwandten symmetrischen Moleküle **51** und **53**. Die Moleküle mit dem verlängerten  $\pi$ -System (Phenylgruppe in 2-Position) **47** und **61** sind instabiler als die Moleküle mit den kürzeren  $\pi$ -Systemen **43** und **58**. Insgesamt ist das Zielmolekül **53** mit perfluorierter Brücke am stabilsten. Es zeigt so gut wie keinen Abbau. Dies ist für Sonnenschutzmittel eine elementare Voraussetzung.

### 6.3. Langzeitstabilität

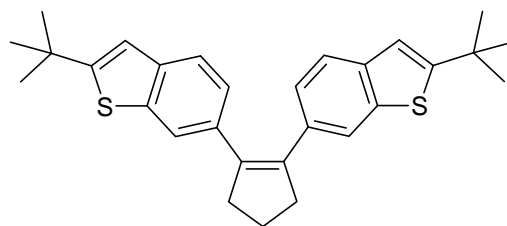
Die Langzeitstabilität ist ein wichtiges Kriterium für ein Sonnenschutzmittel. Auch nach monatelanger Lagerung muss ein Produkt den optimalen Schutz vor Sonnenstrahlung bieten. Um Aussagen über die in dieser Arbeit hergestellten Moleküle, und hier im besonderen über das favorisierte Zielmolekül **53** treffen zu können, wurde die Stabilität einer  $^1\text{H}$  NMR-Probe gelöst in  $\text{CDCl}_3$  über 1 Monat beobachtet. Die Probe wurde hierzu in einem abgedunkelten Bereich gelagert. Auch ein Sonnenschutzmittel ist in seiner Verpackung vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt. Die Lösung in  $\text{CDCl}_3$  simuliert das gelöste Sonnenschutzmittel in seiner Sonnencremeemulsion. Nach einem Monat wurde erneut ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen und ausgewertet.

Als zu untersuchende Substanzen wurden das Zielmolekül **53** und **58** gewählt, welches im Gegensatz zu **53** eine perhydrierte Cyclopentenbrücke trägt. Zum besseren Vergleich sind in **Abbildung 43** nur

die auffälligen, großen Signale der *tert*-Butylgruppen der beiden Substanzen abgebildet. Aus ihnen können Rückschlüsse auf die Stabilität gezogen werden.



53



58

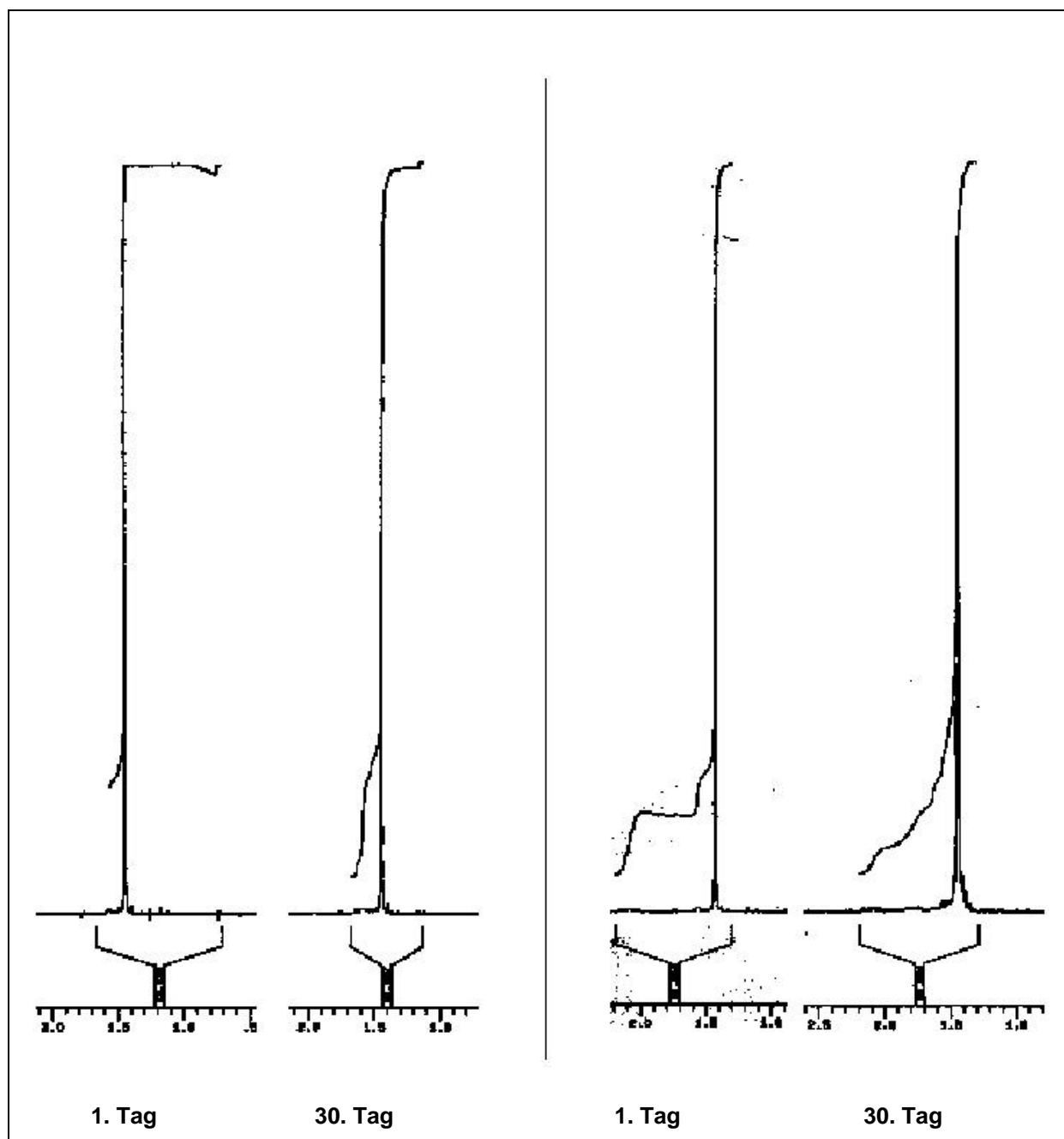


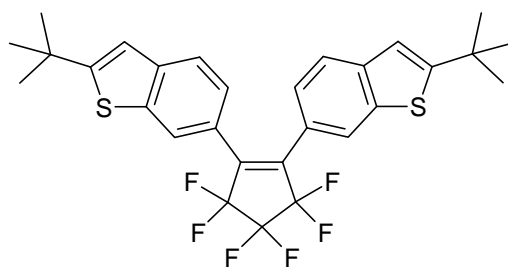
Abbildung 43: Stabilitätsuntersuchungen über  $^1\text{H}$  NMR

Ein Veränderung des  $^1\text{H}$  NMR-Signals der *tert*-Butylgruppen bei Molekül **53** tritt nicht auf. Das Zielmolekül **53** bleibt stabil. Beim Molekül **58** ist ein leichter Abbau bzw. Aufspaltung des Signalpeaks zu erkennen. Dies entspricht den Erkenntnissen aus den Fluoreszenzuntersuchungen (s. Kap. 6.2.). Die perfluorierten Systeme sind stabiler. Zu Berücksichtigen ist aber, dass sich die Fluoreszenzuntersuchungen auf das geschaltete photochemische Gleichgewicht und die  $^1\text{H}$  NMR-Untersuchungen auf die Stabilität des Grundzustandes beziehen.

Optisch ist bei der Lösung von Molekül **58** eine Veränderung von farblos zu tief rot zu erkennen, während sich eine Lösung von **53** nicht verändert. Sie bleibt den gesamten Zeitraum leicht grünlich.

## 7. Abschließende Bewertung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass **53** sowohl über ein optimales Schaltspektrum, als auch über die notwendige Stabilität verfügt. Das Schaltspektrum macht deutlich, dass die Schutzwirkung, in dem für die Haut gefährlichen UV-Bereich, durch Sonnenlichtbestrahlung verstärkt wird. Die Stabilität ist durch mehrere Tests nachgewiesen worden (s. o.).



**53**

Des weiteren hat **53** eine ausreichend große Molekülstruktur, um nicht durch die Haut zu penetrieren. Das Löslichkeitsverhalten entspricht dem gewünschten Profil. Das hydrophobe **53** ist gut löslich in unpolaren Lösemitteln. Es erfüllt damit die besten Voraussetzungen, um in eine Sonnencremegrundlage eingearbeitet zu werden.

## 8. Spektrenaufnahme

Zur Aufnahme der Sonnenlichtspektren fand ein Dioden-Array-UV/Vis-Spektrometer "Specord S 100" der Fa. Analytik Jena Verwendung. Strahlungsquelle war ein Sonnensimulator nach Schrader.<sup>[2]</sup> Die Bestrahlungsexperimente wurden von der Fa. Schrader (Holzminden) durchgeführt.

Die UV-Spektrenaufnahme erfolgte mit einem HP 8452A Dioden-Array-UV/Vis-Spektrophotometer. Bestrahlt wurde mit handelsüblichen UV-Handlampen der Fa. Benda (Wiesloch) (312 nm / 8 Watt) und Fa. Schmidt (Braunschweig) (254 nm / 6 Watt). Die Bestrahlungsröhre für 312 nm wurde mit 8 Watt und die Bestrahlungsröhre für 254 nm mit 6 Watt betrieben. Die gesamten Spektren sind in Anhang A und B abgebildet.

### Fluoreszenz-Spektren:

Die Konzentrationen der Messlösungen wurden folgendermaßen eingestellt: Im UV-Vis-Spektrometer wurde die Lösung so lange verdünnt, bis sie eine maximale Absorption von ca. 1-1.5 zeigte. Von dieser Lösung wurde dann auf ca. 1/50 der Konzentration verdünnt und für die Fluoreszenzmessung verwendet. Die Extinktionen der Substanzen sind ungefähr gleich (s. Kap. 5.6.). Daher kann man davon ausgehen, dass auch die Konzentrationen bei den Fluoreszenz-Messungen ähnlich sind.

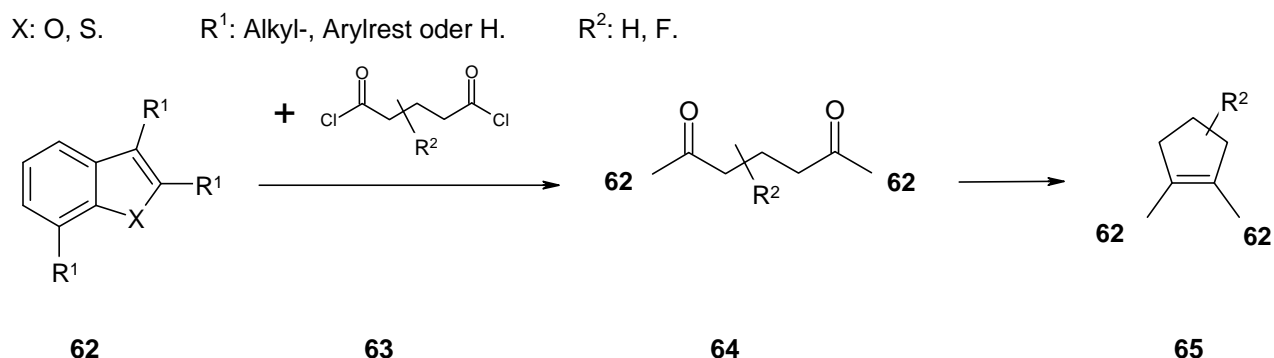
Die Fluoreszenz-Spektren wurden mit „Kontron Instruments SFM 25“ aufgenommen. Als Lösemittel wurde UV-Asol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet. Die Fluoreszenzspektren sind in Anhang C zusammengefasst.

## 9. Syntheseprinzipien

Bei den Synthesen wurde allgemein berücksichtigt, dass das Zielmolekül eine kommerziell zu vermarktende Komponente eines Sonnenschutzprodukts sein sollte. Zwar wurden an die Synthese noch nicht der Anspruch gestellt, dass eine direkte Übernahme für eine mögliche Massenproduktion gegeben sein muss, aber der Gedanke des Massenprodukts wurde schon mit einbezogen. Das bedeutet in erster Linie, dass die Synthesen sehr kurz, die Ausbeuten hoch sein müssen und die Edukte nicht zu teuer sein dürfen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten, in der Literatur unbekannten Verbindungen beschränken sich aus den in Kap. 3. diskutierten Gründen auf die dort favorisierten Diarylethenderivate, da diese die für Sonnenschutzmittel besten Eigenschaften aufweisen. Die Diarylethene bestehen strukturell aus zwei Heteroaromaten **62** und einer Ethenbrücke **65**.

Die Synthese setzt sich aus drei Stufen zusammen: Die Herstellung des Heteroaromaten **62**, die Verbrückung zweier Heteroaromaten und die Ausbildung des Fünfrings.

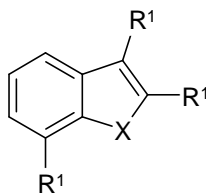


Neben den angewandten Synthesen sollen auch aus der Literatur bekannte alternative Syntheserouten kurz diskutiert werden.

### 9.1. Synthese der Heteroaromaten

Die Heteroaromaten **62**, die zur Synthese der Diarylethene **65** verwendet wurden, sind Benzothiophen- und Benzofuranderivate, welche mit verschiedenen Resten in 2-, 3- und 7-Position substituiert wurden.

X: O, S.

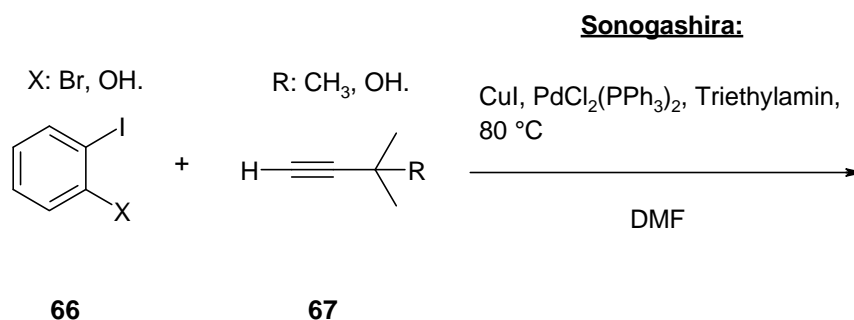
R<sup>1</sup>: Alkyl-, Arylrest oder H.**62**

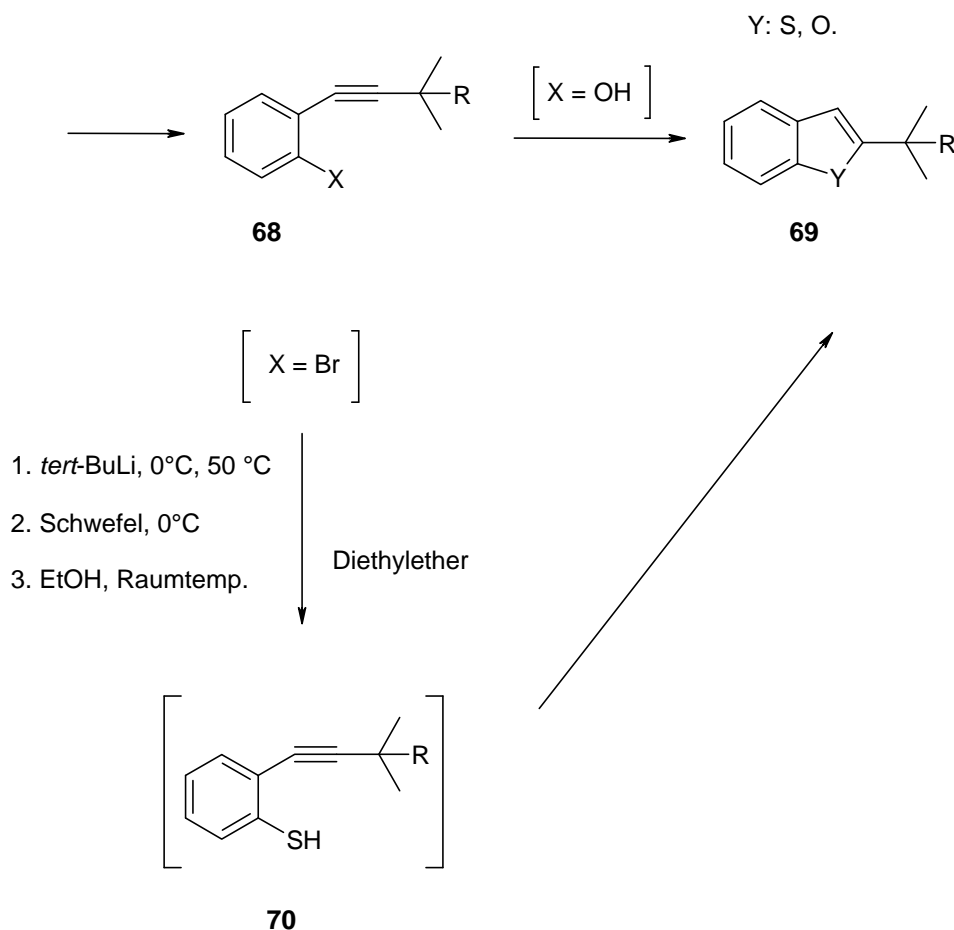
In 2-Position wurde versucht durch Einführung großer Reste zum einen die 3-Position zu blockieren und zum anderen die Quantenausbeute beim Schaltvorgang zu steigern (s. Kap. 4). Hierzu wurden *iso*-Propyl- und *tert*-Butylreste verwendet. Außerdem lässt sich die 3-Position auch durch Einführung eines Phenylrestes in 2-Position blockieren. Dieser Rest wurde eingesetzt weil er als zweiten Effekt zur Verlängerung des  $\pi$ -Systems des Benzothiophen bzw. Benzofuran beiträgt. Eine andere Position, an der sich das  $\pi$ -Systems durch einfache Synthesemethoden verlängern ließ, war die 7-Position. Weiterhin wurde versucht, die 3-Position direkt durch einen Alkylrest zu blockieren.

Einige der Heteroaromaten sind literaturbekannt. Die Synthese der neuen, aber auch der nicht käuflichen Moleküle soll der Vollständigkeit halber kurz beschrieben werden.

#### 9.1.1. Literaturbekannte Heteroaromaten

Die Synthesen, der unten aufgeführten Heteroaromaten **69** erfolgt über eine Sonogashira-Kupplung und anschließender Umlagerung zum stabilen aromatischen System.<sup>[39,40,41]</sup>



Tabelle 15: Ausbeuten der Derivate **68** und **69**

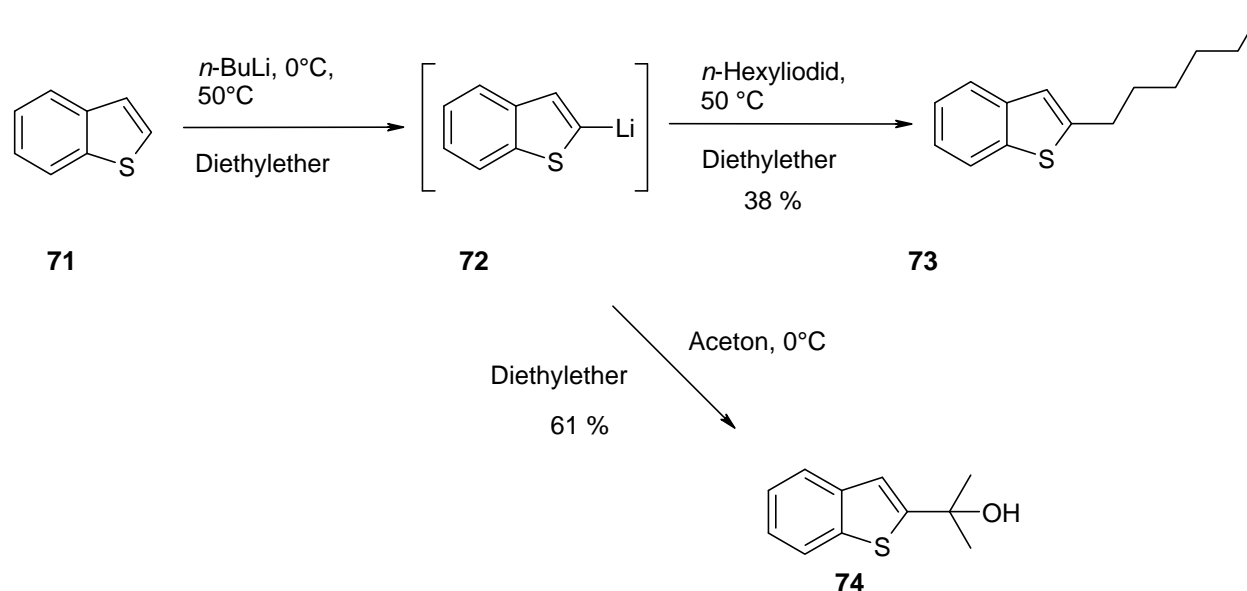
Molekül:	X:	R:	Ausbeute, %
<b>68</b>	Br	CH <sub>3</sub>	98
<b>69</b>	O	CH <sub>3</sub>	81
<b>69</b>	O	OH	51
<b>69</b>	S	CH <sub>3</sub>	39

Bei den Benzothiophenen wird das Thiol erst nach der Kupplung aus einem Bromid hergestellt, da Thiole wegen ihres unangenehmen Geruchs schwerer zu handhaben sind. Sowohl das Thiol **70** als auch das Phenol (**68** [X: OH]) lagern sich von selbst zum aromatischen System um.

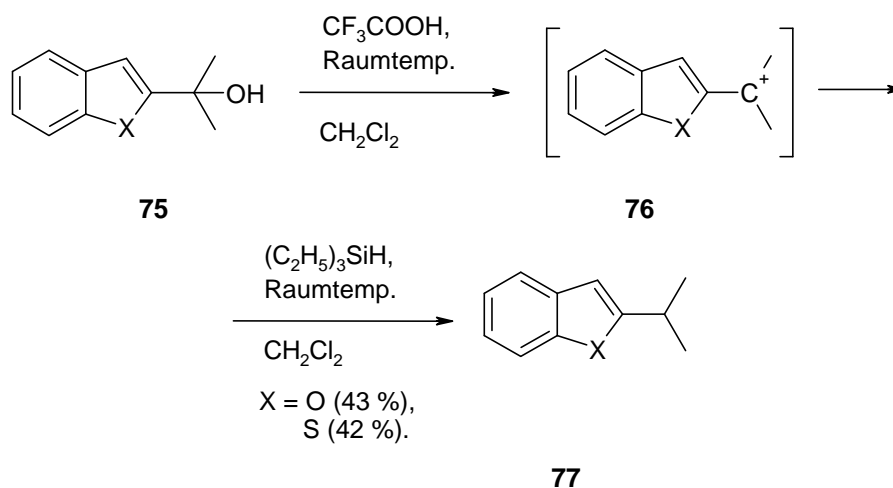
Die Sonogashira-Kupplung ist ein Syntheseweg, um Arylhalogenide (Br, I) mit Alkinen zu verknüpfen. Der Mechanismus verläuft über einen typischen Übergangsmetallkatalysezyklus, mit oxidativer

Addition des Arylhalogenids an Palladium (0), dem Austausch von Halogen gegen Alkin und der reduktiven Eliminierung mit gleichzeitiger Rückbildung des Katalysators.<sup>[39,42]</sup>

Benzothiophenderivate, welche in 2-Position einen *n*-Hexyl- **73** oder *iso*-Propyl-Rest (**74** bzw. **77** [X: S]) tragen, werden, nach der Literatur, ausgehend vom Benzothiophen **71** über eine Organolithium-Reaktion hergestellt.



Nach einer Lithiierung mit Standardmethoden erfolgt anschließend die Umsetzung mit *n*-Hexyliodid oder Aceton.<sup>[27]</sup>

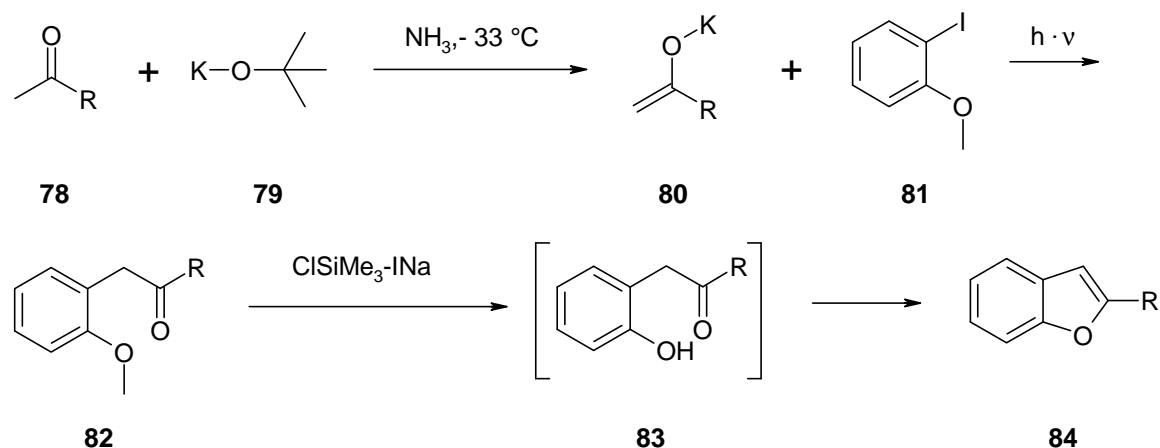


Die *iso*-Propylalkohole (**69** [Y: S, R: OH] und **74**) wurden nach Kursanov *et al.* zu den entsprechenden *iso*-Propylalkylen **77** reduziert.<sup>[43]</sup>

Zum Ende des Kapitels soll noch auf eine alternative Herstellungsmethode für in 2-Position substituierte Benzofurane **84** eingegangen werden.<sup>[44]</sup>



R: H, Methyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, Ethyl.



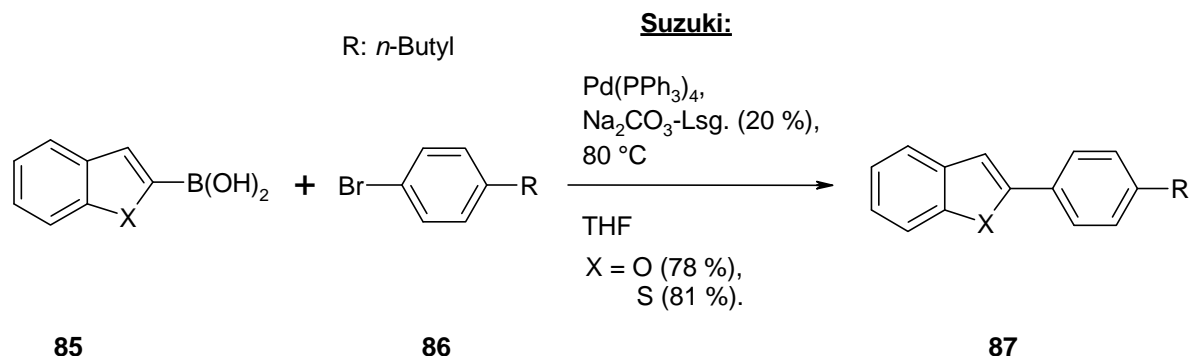
Hierbei wird das Furan Grundgerüst mit verschiedenen Alkylgruppen, welche sich am Ende der Reaktion in 2-Position befinden, aufgebaut. Die Reaktion erfordert jedoch aufwendige Reaktionsbedingungen (flüssiger Ammoniak). Der Vorteil dieser Reaktion besteht in der großen Variationsmöglichkeit der Alkylgruppen. Da sich aber alle gewünschten Verbindungen auf anderen Wegen einfacher synthetisieren ließen, wurde diese Reaktion nicht genutzt.

#### 9.1.2. Neue Heteroaromaten

Nun folgen die Synthesen der literaturunbekannten Heteroaromaten **62**, wobei es sich zum einen um Heteroaromaten mit einem verlängerten  $\pi$ -System, **87** und **48**, und zum anderen um in 3-Position direkt, durch eine Alkylgruppe blockierte Moleküle **94** handelt.

##### 9.1.2.1. Verlängerung des $\pi$ -Systems

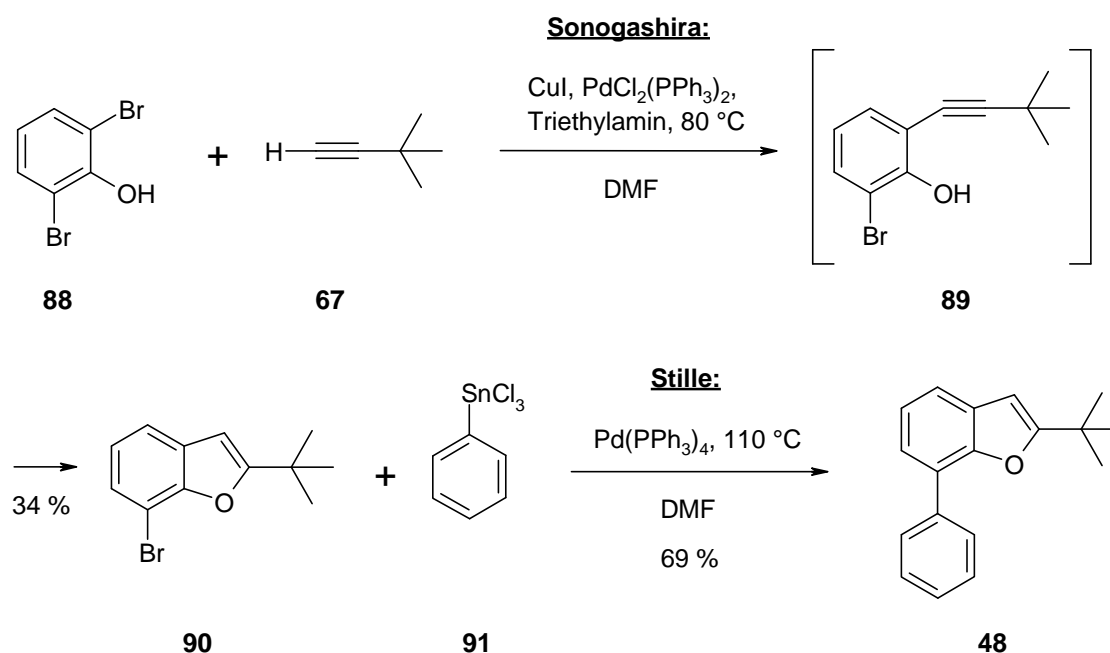
Um eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems der Heteroaromaten vorzunehmen, welche möglichst stabil gegenüber chemischen und physikalischen Angriffen ist, wurden substituierte Phenylreste gewählt (s. Kap. 5.1.). Dabei wurden in 2-Position verlängerte  $\pi$ -Systeme **87** über eine Suzuki-Kupplung, in Ausbeuten von 78 % bzw. 81 %, hergestellt.<sup>[45]</sup>



Die Suzuki-Reaktion ist, wie die Sonogashira-Kupplung, eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion. Sie wird benutzt, um Arylhalogenide mit Arylborsäuren zu kuppeln. Der Mechanismus läuft sehr ähnlich zur Sonogashira-Kupplung ab (s. o.). Statt des Halogen/Alkin-Austausches am Palladium kommt es hier zum Halogen/Aryl-Austausch.

Da sowohl das Bromid **86**, als auch die beiden Heteroaromatborsäuren **85**, Handelsprodukte sind, wurde die Suzuki-Reaktion zur Herstellung von **87** gewählt.

Die Verlängerung des  $\pi$ -Systems in 4-Position **48** erfolgt nach einer Sonogashira-Kupplung (s. o.), welche hier mit einer Ausbeute von 34 % verläuft, und über eine anschließende Stille-Kupplung.<sup>[40,42,46]</sup> Die geringe Ausbeute bei der Sonogashira-Reaktion lässt sich mit der wesentlich geringeren Aktivität des Bromids **88** in der Sonogashira-Reaktion gegenüber einem Iodid erklären. Es kommt dadurch verstärkt zu der Konkurrenzreaktion, der Dimerenbildung zwischen zwei Alkinen. Auch bei Sonogashira-Reaktionen von Iodiden bilden sich Dialkine, allerdings in einem wesentlich geringerem Ausmaß.



Das gewünschte **48** lässt sich mit einer Ausbeute von 69 % herstellen. Der Mechanismus der Stille-Kupplung verläuft sehr ähnlich zum Mechanismus der Suzuki-Reaktion (s. o.). Statt der Arylborsäure wird hier eine Arylstannanverbindung, meist Trichlorarylstanan, verwendet. Das eingesetzte Trichlorphenylstanan **91** ist eine käufliche Substanz, welche sich problemlos mit vielen verschiedenen Arylbromiden umsetzen lässt.

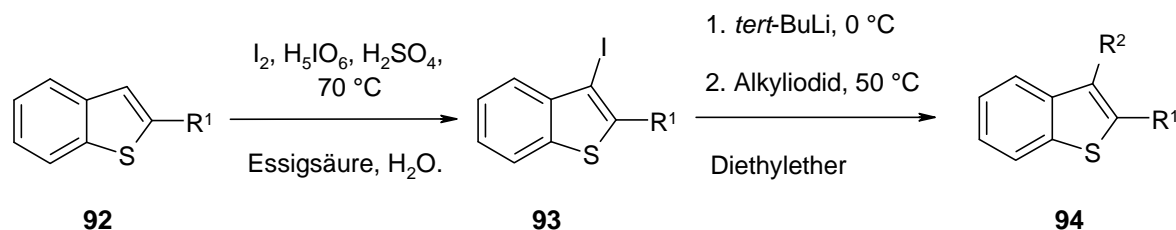
#### 9.1.2.2. Blockieren der 3-Position durch einen Alkylrest

Neben der Methode zur Blockierung der 3-Position durch eine sterisch anspruchsvolle Molekülgruppe in 2-Position, wurde versucht, die 3-Position direkt durch eine Molekülgruppe zu blockieren. Dieser Substituent sollte reaktionsneutral sein, um die anschließenden Reaktionen (Friedel-Crafts-Acylierung und McMurry-Reaktion (s. u.)) nicht zu beeinflussen. Andererseits sollte auch die Molekülstabilität beim Schaltvorgang, welche die herausragende Eigenschaft dieser Diarylethenderivate ist (s. Kap. 3.3. und Kap. 6.), nicht beeinträchtigt werden. Daher wurde ein Alkylrest als blockierende Molekülgruppe gewählt.

Ein langkettiger Alkylrest sollte außerdem für gesteigerte Hydrophobie des fertigen Sonnenschutzmoleküls sorgen. Dadurch ließe sich das Auswaschen des Sonnenschutzmittels auf der Haut durch Schweiß und Spritzwasser verzögern.<sup>[47]</sup> Außerdem führt ein großer Alkylrest zu einer weiteren Vergrößerung der Molekülstruktur, wodurch die Aufnahme über die Haut erschwert wird.<sup>[48]</sup> Dies ist ein weiterer Vorteil für ein Sonnenschutzmittel, da so eine mögliche schädliche Wirkung auf den menschlichen Organismus, wie Vergiftung oder allergische Reaktion, vermieden wird.<sup>[49]</sup>

**Tabelle 16:** Ausbeuten der Derivate **93** und **94**

	<b>R<sup>1</sup>: 4-<i>n</i>-Butylphenyl, %</b>	<b>R<sup>1</sup>: <i>n</i>-Hexyl, %</b>
<b>Iodid</b>	94	57
<b>R<sup>2</sup>: Methyl</b>	63	44
<b>R<sup>2</sup>: <i>n</i>-Propyl</b>	69	-
<b>R<sup>2</sup>: <i>n</i>-Hexyl</b>	-	52

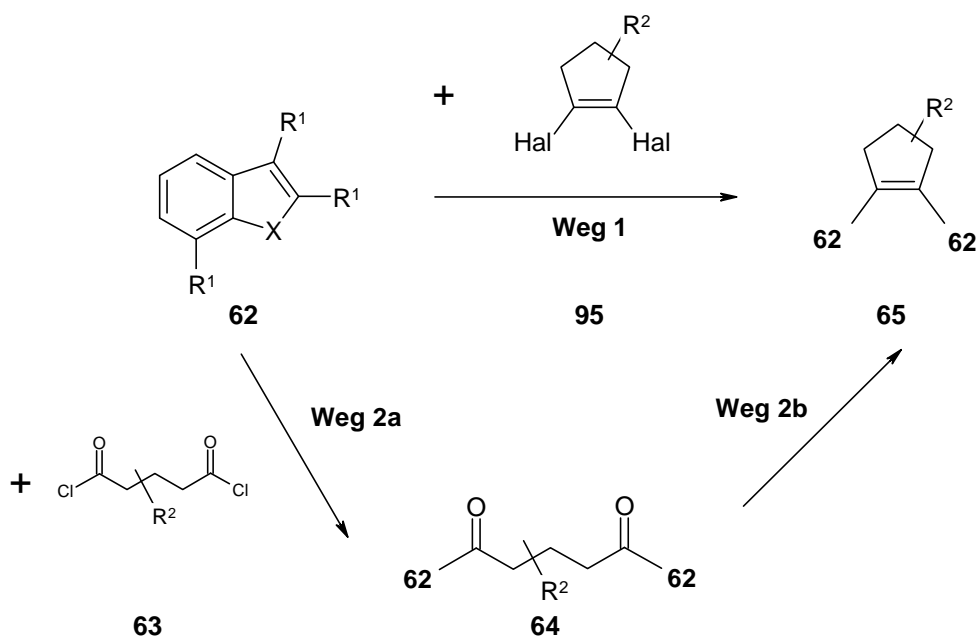


Die Einführung der Alkylreste erfolgte durch Standard-Halogenierung (Iodierung), Lithiierung und anschließender Alkylierung mit einem Alkylhalogenid. Da die 2-Position am Benzothiophen **92** durch eine Molekülgruppe besetzt ist, erfolgt die Iodierung selektiv an der 3-Position. Das Iodmolekül ist außerdem klein genug, um nicht durch die sterische Abschirmung der Molekülgruppe, welche sich in 2-Position befindet, blockiert zu werden.

## 9.2. Synthese der Brücke

Die Synthese der Cyclopentenbrücke setzt sich zum einen aus der Verknüpfung der beiden Heteroaromaten **62** und zum anderen aus dem Fünfring-Aufbau zusammen. Diese Schritte können simultan (**Weg 1**) oder konsekutiv (**Weg 2**) ablaufen.

X: O, S.      R<sup>1</sup>: Alkyl-, Arylrest oder H.      R<sup>2</sup>: H, F.



Innerhalb dieser Arbeit wurde **Syntheseweg 2** verfolgt, da sich dieser als der preislich und herstellungstechnisch günstigere erwiesen hat (s. u.). **Weg 1** ist der klassische Syntheseweg zum Aufbau der Diarylethene. Vor- und Nachteile der beiden Synthesestrategien sollen im Folgenden diskutiert werden.

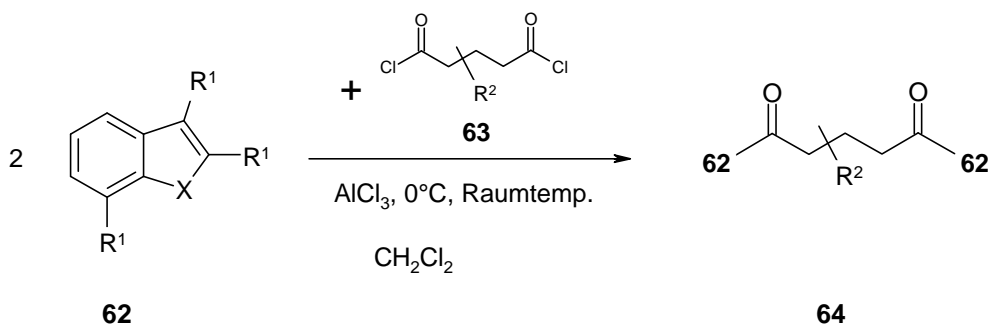
## 9.2.1. Brückenbildung

Bei dem Aufbau einer Diketonbrücke (**Weg 2a**) zwischen den beiden Heteroaromaten kann man ebenfalls mehrere Strategien verfolgen. Es soll auf zwei verschiedene literaturbekannte Herstellungswegen eingegangen werden, die Brückenbildung durch eine Friedel-Crafts-Acylierung und durch eine Organolithium-Umsetzung. Innerhalb dieser Arbeit wurden beide Strategien zur Synthese neuer Derivate verwendet.

## 9.2.1.1. Brückenbildung durch Friedel-Crafts-Acylierung

Die Friedel-Crafts-Acylierung wurde nach Huang *et al.* durchgeführt.<sup>[24]</sup> Statt  $\text{SnCl}_4$  als Lewis-Säure wurde  $\text{AlCl}_3$  verwendet. Die Reaktion kann sowohl mit (Perhydro)glutarsäuredichlorid als auch mit Perfluoroglutarsäuredichlorid als Säurechlorid **63** durchgeführt werden. Damit erlaubt ein Reaktionstyp den Zugang zu der perfluorierten als auch der perhydrierten Molekülstruktur **64**.

X: O, S.       $\text{R}^1$ : Alkyl-, Arylrest oder H.       $\text{R}^2$ : H, F.

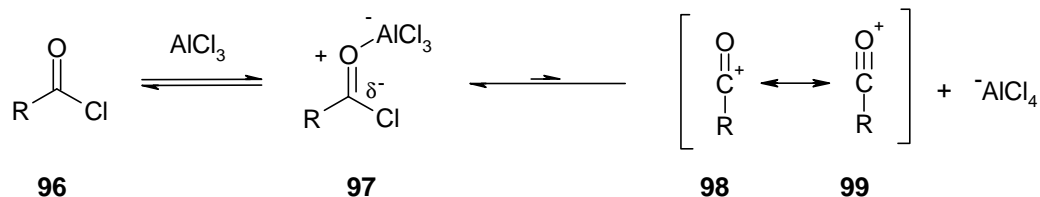


In der Literatur wird auch  $\text{CS}_2$  als Lösemittel für diese Reaktion verwendet. Vorteil dieses Lösemittels sind die zum Teil sehr hohen Ausbeuten.<sup>[50]</sup> Da aber eine einfache Durchführbarkeit der Reaktion im Vordergrund stand, und damit auch die Handhabbarkeit des Lösemittels, wurde in dieser Arbeit nur das ungiftigere  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwandt.

Die perfluorierten Verbindungen ließen sich nicht vollständig aufarbeiten und wurden roh in der anschließenden McMurry-Reaktion umgesetzt (s. u.). Auch aus der Literatur ist bekannt, dass perfluorierte Acyl-Verbindungen, vermutlich wegen dem starkem Elektronenzug der Fluoratome schwierig zu handhaben sind.<sup>[51]</sup> Die folgenden mechanistischen Betrachtungen werden anhand der perhydrierten Verbindungen durchgeführt, sie gelten aber genauso für die perfluorierten Verbindungen.

Zuerst wird das Säurechlorid **96** durch eine Lewisäure aktiviert.<sup>[52]</sup> Als Lewisäure kommt hier  $\text{AlCl}_3$  zum Einsatz.

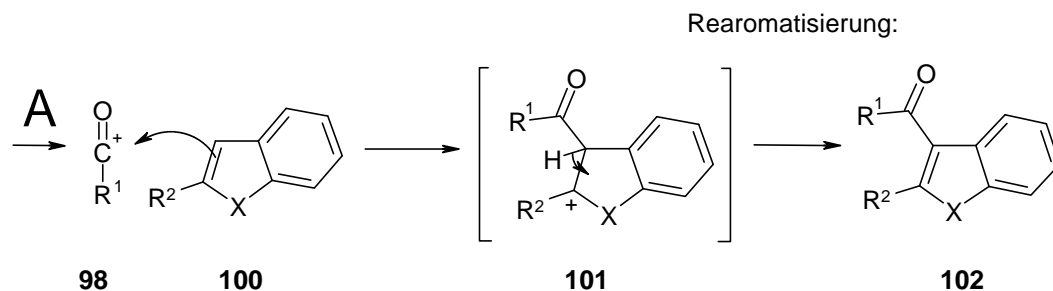
R: Alkylrest



Entscheidend dafür, in welcher Position das Säurechlorid den Heteroaromaten angreift, ist der Rest in 2-Position. Dieser bewirkt entweder eine Anbindung in 3- (**A**) oder 6-Position (**B**).

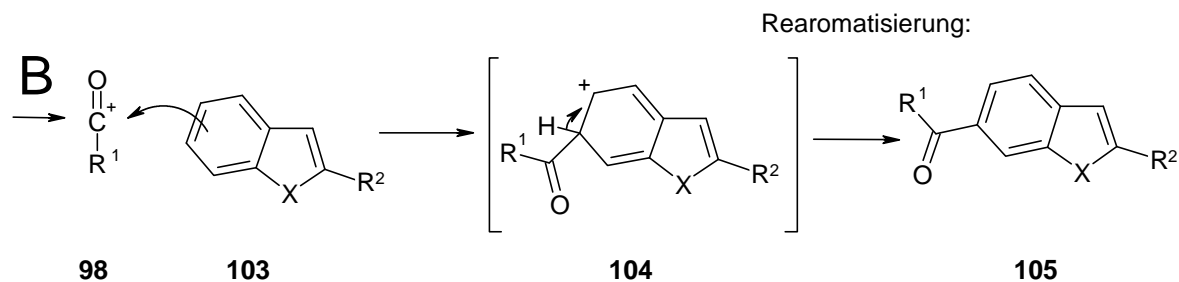
Angriff in 3-Position:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : Alkylrest.                      X: O, S.



Angriff in 6-Position:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : Alkylrest.                      X: O, S.



Diejenigen Heteroaromaten, die in 2-Position Alkylreste mit sterisch relativ geringem Anspruch ( $\text{R}^2$ : Methyl, *n*-Butyl, *n*-Hexyl) aufweisen, bilden die Acylbrücke in 3-Position aus (Syntheseweg **A**).

**Tabelle 17:** Ausbeuten der Derivate **64** (in 3-Position verbrückt)

<b>A</b>	X = O, %	X = S, %
R <sup>2</sup> : Methyl	42	-
R <sup>2</sup> : <i>n</i> -Butyl	39	-
R <sup>2</sup> : <i>n</i> -Hexyl	-	42

Die Benzothiophenverbindung mit einer Methylgruppe in 2-Position ist literaturbekannt, auch über Schaltspektren dieses Molekültyps wurde bereits berichtet (s. **Abbildung 14**). Zum Vergleich sollte einmal eine Benzofuranverbindung mit einer Methylgruppe in 2-Position, als auch Verbindungen mit langen Alkylketten hergestellt werden (s. **Tabelle 17**). Da 2-*n*-Butyl-benzo[b]furan käuflich ist, wurde es hierzu eingesetzt. Beim Benzothiophen wurde die *n*-Hexyl-Gruppe ausgewählt, da sie einen Kompromiss zwischen der Reaktivität des Akyhalogenids und der erwünschten Steigerung der Molekülgröße darstellt.

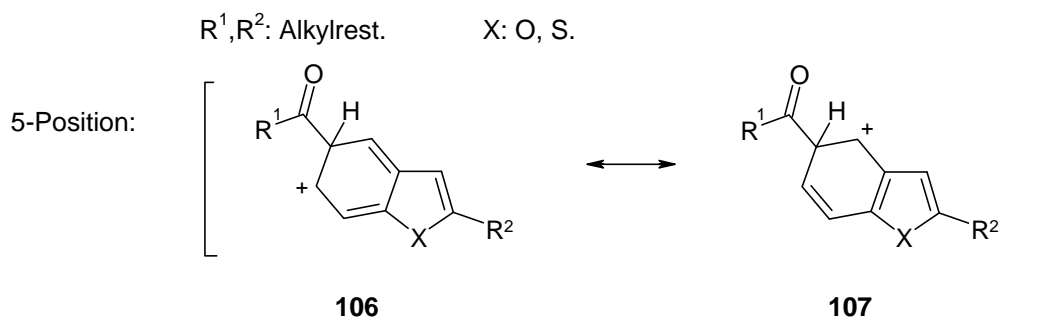
Verwendet man die Methode nach Huang bei Diarylverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten in 2-Position (R<sup>2</sup>: *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, *n*-Hexyl, 4-*n*-Butylphenyl), erfolgt die Bildung von Produkten mit in 6-Position verknüpften Heteroaromaten (s. **Tabelle 18**). Durch Verwendung einer *n*-Hexyl-Gruppe in 2-Position lassen sich beide Diarylethenarten (**A** und **B**) herstellen.

**Tabelle 18:** Ausbeuten der Derivate **64** (in 6-Position verbrückt)

<b>B</b>	X = O, %	X = S, %
R <sup>2</sup> : <i>iso</i> -Propyl	24	10
R <sup>2</sup> : <i>tert</i> -Butyl	26	26
R <sup>2</sup> : 4- <i>n</i> -Butyl-Phenyl	28	10

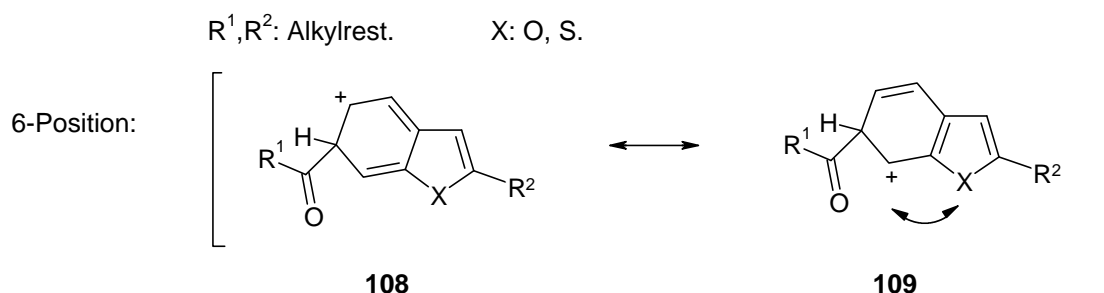
Je stärker die 3-Position blockiert ist, desto höher sind die Ausbeuten im Syntheseweg **B**. Dies lässt sich bei Übergang von der *iso*-Propyl- zur *tert*-Butyl-Gruppe in 2-Position beobachten. Eine weitere Erhöhung der Ausbeute lässt sich durch Einführung einer Methyl-Gruppe in 3-Position erreichen (s. u.).

Die 5-Position wird bei blockierter 3-Position nicht angegriffen. Dies lässt sich mit Hilfe von mesomeren Grenzformen erklären:



Für den Fall der 5-Position lassen sich zwei mesomere Grenzformen formulieren, **106** und **107**, die nicht weiter stabilisiert sind.

Bei Angriff in 6-Position könnte sich dagegen eine Struktur bilden, welche über eine Wechselwirkung mit dem elektronegativen Heteroatom (Schwefel oder Sauerstoff) **109**, stabilisiert werden kann.

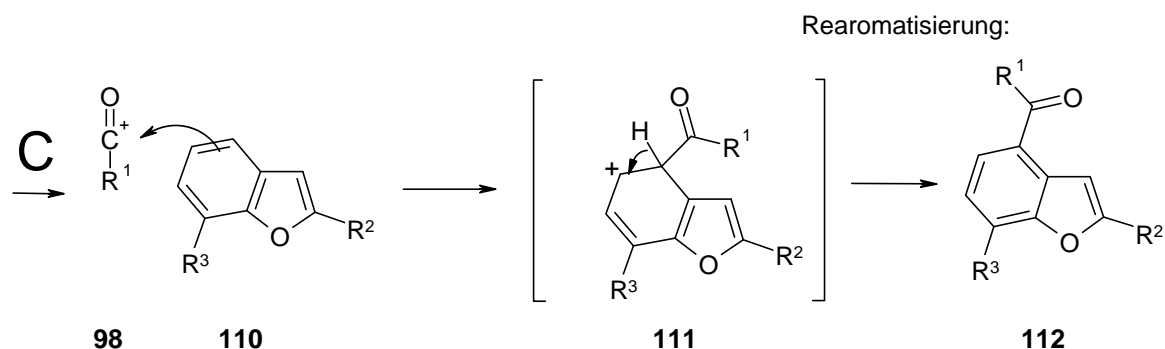


Als Besonderheit tritt ein Heteroaromat **110** auf, der in 2- Position durch eine *tert*-Butyl-Gruppe und in 7-Position durch eine Phenyl-Gruppe gehindert ist. Hier ist neben der 3- auch die 6-Position sterisch blockiert. Es kommt daher zu einer Reaktion in 4-Position.



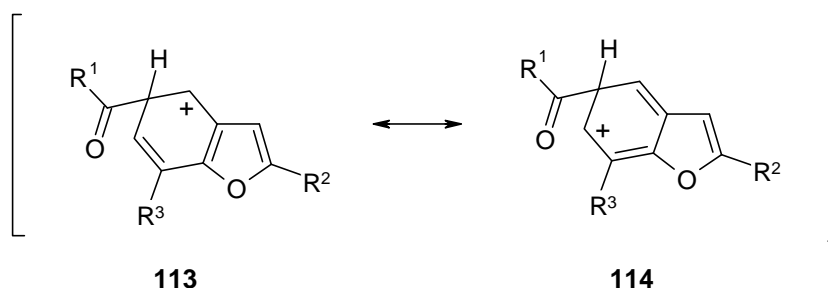
Angriff in 4-Position:

R<sup>1</sup>: Alkylrest. R<sup>2</sup>: *tert*-Butyl. R<sup>3</sup>: Phenyl.



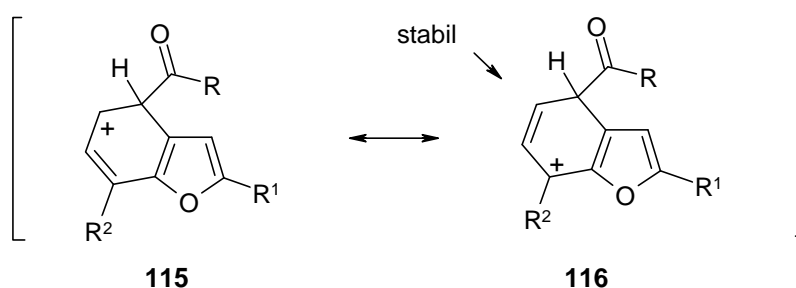
Bei diesem Molekültyp könnte es ebenfalls theoretisch zu einem Angriff in 5-Position kommen. An dieser Position lassen sich aber auch hier, wie bei den Molekülen, die nach dem Syntheseweg **B** reagieren, nur zwei nicht stabilisierte mesomere Grenzformen formulieren, **113** und **114**.

R<sup>1</sup>: Alkylrest. R<sup>2</sup>: *tert*-Butyl. R<sup>3</sup>: Phenyl.



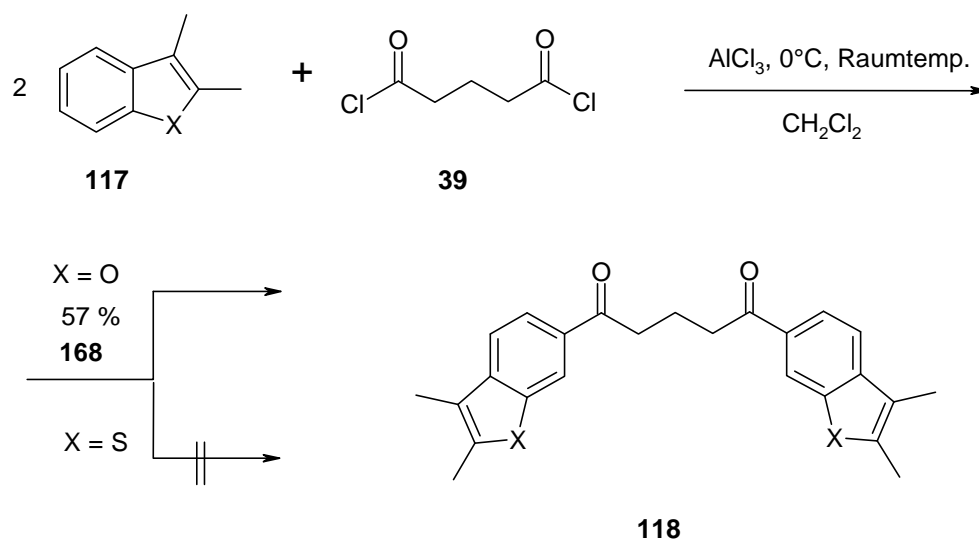
Bei Angriff in 4-Position kann aber als mesomere Grenzform ein tertiäres Kation **116** formuliert werden, über welches dieser Angriff stabilisiert wird.

R<sup>1</sup>: Alkylrest. R<sup>2</sup>: *tert*-Butyl. R<sup>3</sup>: Phenyl.



Um bei der Herstellung von Diaryl-6'-verbindungen die Bildung von Diaryl-3'-isomeren auszuschließen, wurden Versuche unternommen, die 3-Position mit einem möglichst reaktionsneutralen Rest zu blockieren. Erfolgt dies durch eine Alkylgruppe, so kann das

entsprechende Benzofuranderivat **122** umgesetzt werden. Das Benzothiophenderivat (**117** [X: S]) lässt sich allerdings nicht mehr mit dem Säurechlorid **39** zur gewünschten Reaktion bringen.

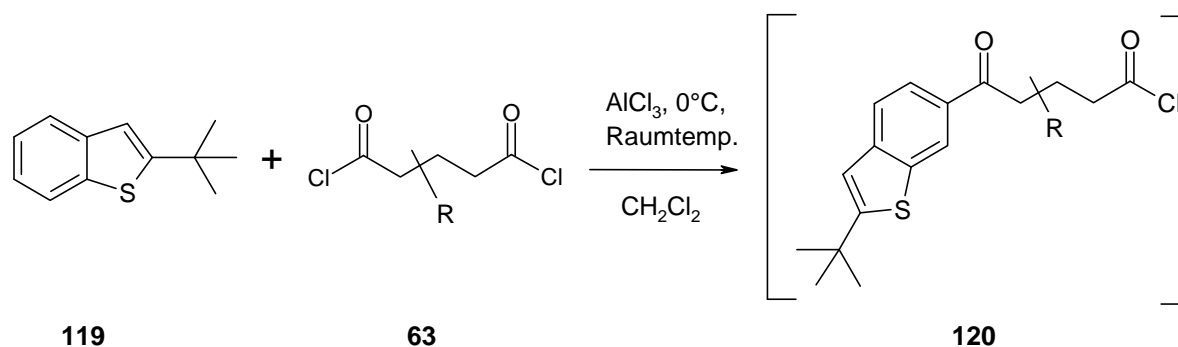


Schon eine Alkylgruppe in 3-Position reicht also aus, um Benzothiophen für eine Friedel-Crafts-Acylierung zu deaktivieren. Daher muss die 3-Position bei Benzothiophenen durch einen sterisch anspruchsvollen Rest in 2-Position blockiert werden (s. o.).

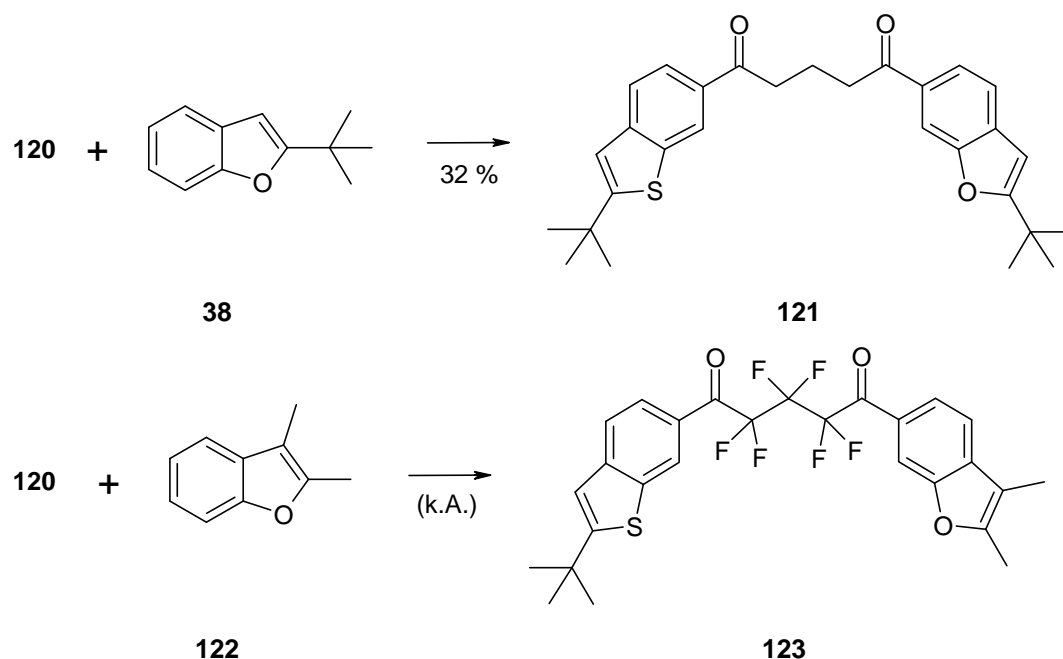
Das 2,3-Dimethylbenzo[b]furan **122**, ein in 2- und 3-Position blockiertes Benzofuran, ist im Handel erhältlich. Sein Einsatz führt gegenüber 2-*tert*-Butylbenzo[b]furan zu einer Ausbeutesteigerung von 26 % **41** auf 57 % **168** (s. **Tabelle 18**).

Es lassen sich auf diesem Wege auch problemlos asymmetrische Diaryl-6'-verbindungen, **121** und **123**, herstellen. Die Anbindung an das Glutarsäuredichlorid **63** erfolgt in zwei Schritten. Gibt man den Heteroaromat (hier **119**) und das Säuredichlorid in stöchiometrischem Verhältnis 1:1 zusammen, so wird die Glutarsäure nur einseitig substituiert.

R: H, F.



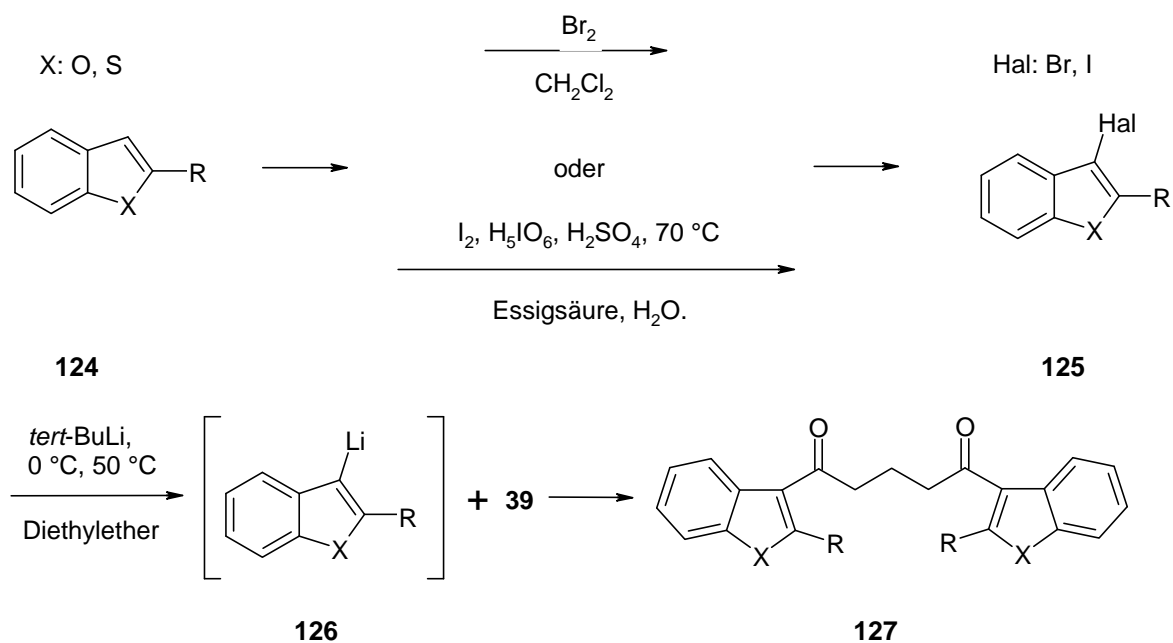
Gibt man anschließend einen anderen Heteroaromaten (**38** bzw. **122**) zum Reaktionsgemisch, so lässt sich die asymmetrische Verbindung erhalten.



### 9.2.1.2. Brückenbildung durch eine Organolithium-Reaktion

Die Brückenbildung in 3-Position bei sterisch anspruchsvollen Substituenten in 2-Stellung erfolgte nicht nach einem Friedel-Crafts-Mechanismus (s. o.). Es bildete sich eine Acylbrücke in 6-Position. Um diese Diarylverbindungen **124** auch über die 3-Position zu verbrücken, wurde versucht, zunächst die 3-Position durch eine Standard-Halogenisierungsreaktion zu aktivieren. Danach sollte durch einen Halogen-Lithium-Austausch das entsprechende Organolithium-Reagenz **126** erzeugt und mit dem Säurechlorid **39** umgesetzt werden.

R: *iso*-Propyl, *tert*-Butyl.



Tatsächlich ließen sich auf diese Weise die entsprechenden verbrückten Diarylketone **127** herstellen.

**Tabelle 19:** Ausbeuten der Derivate **127**

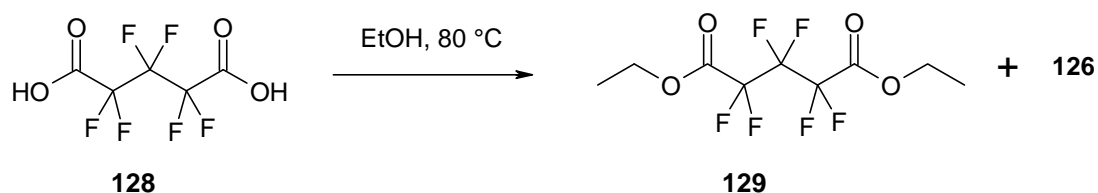
	X = O, %	X = S, %
R <sup>1</sup> : <i>iso</i> -Propyl	27	76
R <sup>1</sup> : <i>tert</i> -Butyl	-	44

Die Ausbeute des Benzofuran- liegt deutlich unter dem des Benzothiophenderivats. Dies lässt sich damit erklären, dass bei der Lithiierung des Benzofurans neben der 3-Position auch der Sauerstoff im Furanring angegriffen wird. Die Ausbeute der *iso*-Propyl- liegt wiederum über der Ausbeute der *tert*-Butyl-Verbindung. Hierfür ist die Ursache in der stärkeren Abschirmung der 3-Position durch die größere *tert*-Butyl-Gruppe zu sehen.

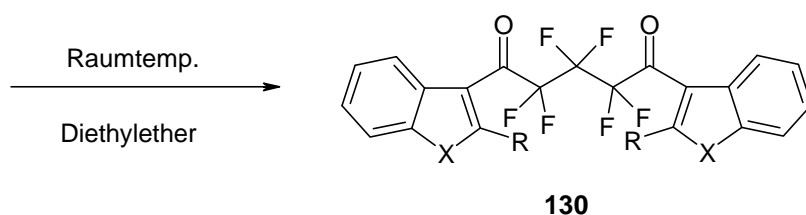
Allerdings stellte es sich heraus, dass sich die Diketonbrücke bei den Molekülen **127** nicht mehr in einer McMurry-Reaktion zu einem Cyclopentenring schließen ließen (s. u.) Daher wurde auf die Herstellung des *tert*-Butylbenzofuranderivats verzichtet.

Ester-Aryllithium-Umsetzung:

Die Ester-Aryllithium-Umsetzung ist eine Abwandlung der Organolithium-Brückenbildung. Statt des Säurechlorids **63** wird ein Diethylester **129** eingesetzt.<sup>[53]</sup>



R: Alkylrest.



Diese Methode eignet sich zur Herstellung in 3-Position verbrückter perfluorierter Systeme **130**, welche eine große sterische Gruppe in 2-Position tragen.

Für die Herstellung der perhydrierten Brückensysteme bringt diese Methode keinen Vorteil, da Glutarsäuredichlorid, welches man mit einem lithiierten Heteroaromaten umsetzen kann (s. o.), preisgünstig erhältlich ist und man somit einen Reaktionsschritt sparen kann.<sup>[b]</sup>

Auf die Herstellung von in 3-Position verbrückten perfluorierten Systemen **130** wurde verzichtet, nachdem sich herausstellte, dass es bei den entsprechenden perhydrierten Systemen **127** in einer McMurry-Reaktion zu keinem Fünfringschluss kommt (s. o.).

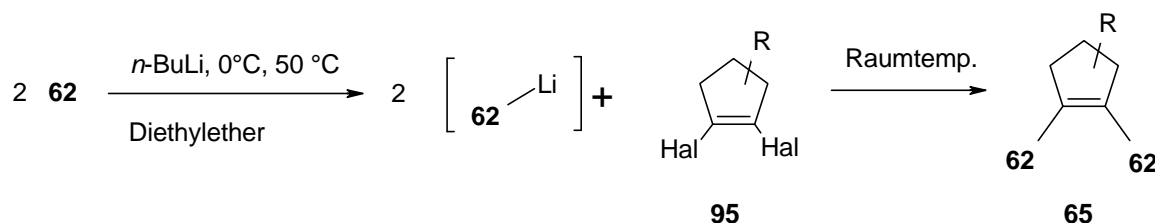
### 9.2.2. Fünfringbildung

Die abschließende Fünfringbildung zur Vervollständigung des Diarylethenmoleküls wird entweder direkt ausgehend vom Heteroaromatengrundsystem (**Weg 1**) oder aber vom verbrückten Diketonheteroaromaten vorgenommen (**Weg 2b**) (s. Kap. 9.2.). Vor- und Nachteile sollen im Folgenden diskutiert werden.

#### 9.2.2.1. Direkteinführung des Fünfrings

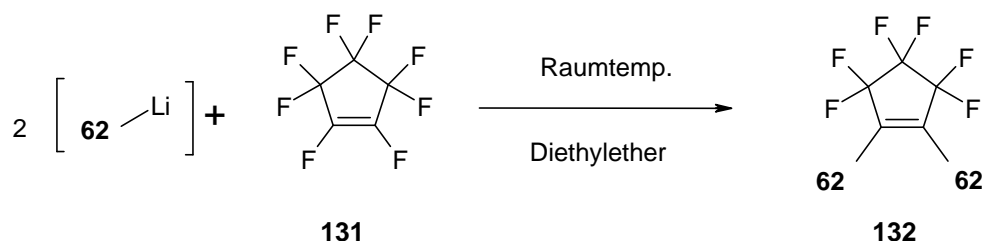
Statt des schrittweise erfolgenden Aufbaus der Fünfringbrücke, kann der Fünfring auch als Cyclopentenderivat **95** direkt mit zwei Heteroaromaten **62** zum fertigen Diarylsystem **65** gekuppelt werden (**Syntheseweg 1**).

R: H, F.



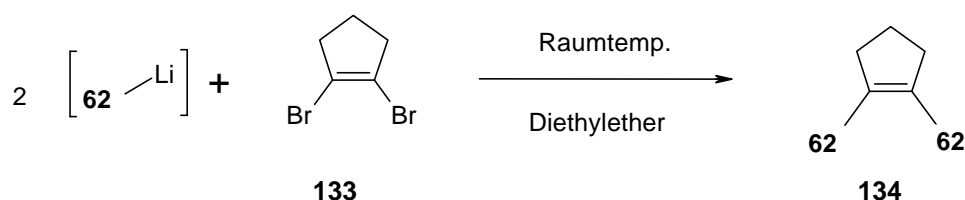
Nach der Literatur wird zum Aufbau der Diarylperfluoropentensysteme **132** das gasförmige Perfluorocyclopenten **131** (Sdp: 26 - 28 °C) eingesetzt.<sup>[29]</sup>

<sup>[b]</sup> Sigma-Aldrich Fine Chemicals 2003: Glutarsäuredichlorid / 1 g ca. 0.72 €

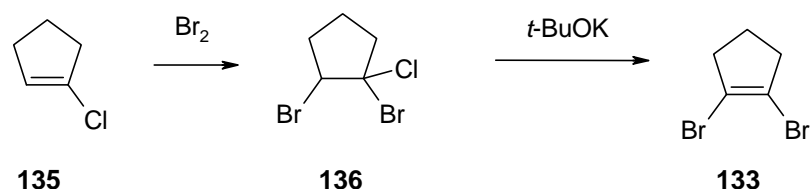


Das Gas **131** ist zwar käuflich zu erwerben, allerdings nicht bei jeder Chemikalienversandfirma erhältlich. Die Dosierung ist nicht einfach und mit hohen Verlusten verbunden, da man das Gas abkühlen und verflüssigen muss, um die Substanzmenge mit Hilfe einer Spritze abmessen zu können. Außerdem erhält man eine nicht unbedeutende Menge an monosubstituiertem Produkt.<sup>[51,25]</sup>

Will man die perhydrierten Cyclopentensysteme **134** durch die direkte Methode einführen, so ist auch hier das Edukt, 1,2-Dibromcyclopenten **133** käuflich zu erwerben, allerdings viel zu teuer für die Synthese eines Sonnenschutzmittels.<sup>[c]</sup>



Nach der Literatur wird **133** ausgehend von 1-Chlorcyclopenten **135** über eine Bromierung und anschließender HCl-Eliminierung hergestellt.<sup>[54]</sup>



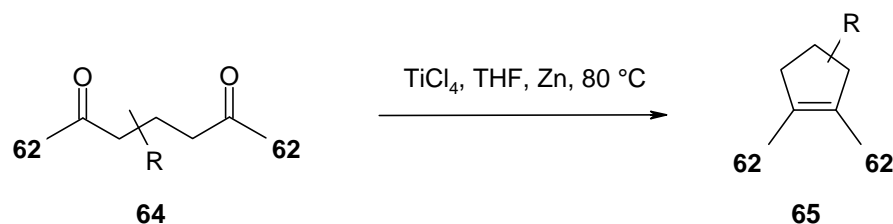
Da, wie anfangs erwähnt, eine Übertragung der Synthese auf eine kommerzielle Produktion mit zu berücksichtigen war, wurden die gewünschten Diarylethene nicht auf dem direkten **Syntheseweg 1** hergestellt, der sich als zu teuer und ineffektiv erwies. Es wurde statt dessen der preisgünstige und unkomplizierte **Syntheseweg 2** gewählt (s. Kap. 9.2). Auch in der Literatur geht man mehr und mehr von dem direktem Weg (**Syntheseweg 1**), wegen der genannten Nachteile, ab.<sup>[51,55]</sup>

<sup>[c]</sup> Sigma-Aldrich Fine Chemicals 2002: 1,2-Dibromcyclopenten / 1 g ca. 40.00 €

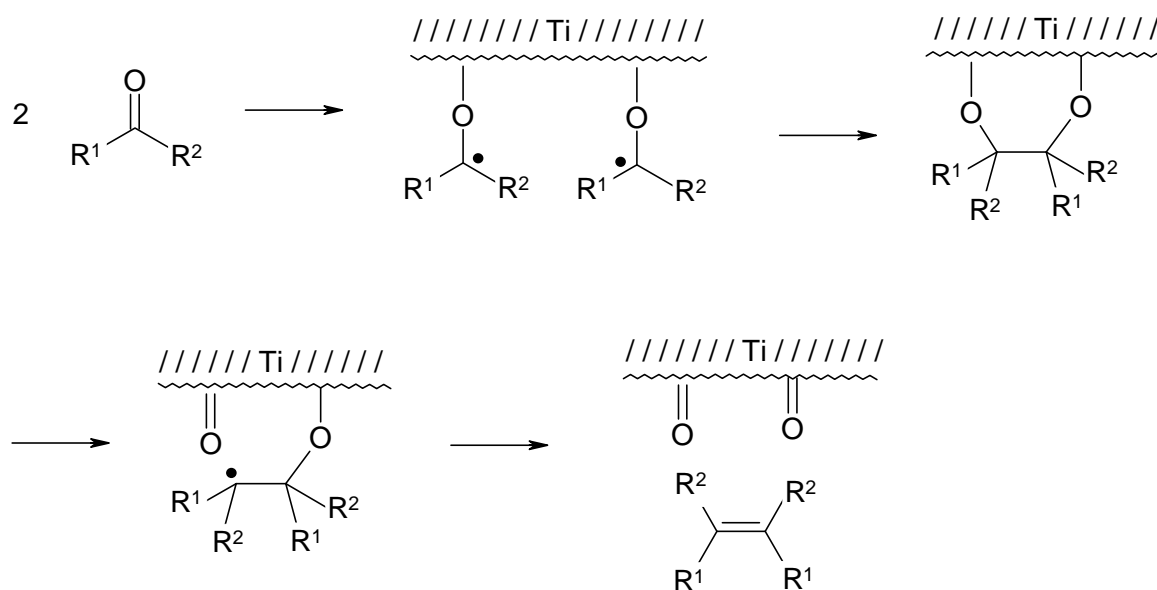
## 9.2.2.2. Umsetzung der Diketone

Die hergestellten acylverbrückten Diarylverbindungen **64** (**Syntheseweg 2a**, s. Kap. 9.2.1.) wurden mittels einer McMurry-Reaktion zu einem Fünfring **65** geschlossen (**Syntheseweg 2b**). Dies konnte mit den in 3-, 4- und 6-Position verbrückten perfluorierten und perhydrierten Diketonen **137**, **141**, **49**, **143** und **146** durchgeführt werden. Allein die in 3-Position verbrückten Moleküle **127** mit großem Rest in 2-Stellung ließen sich nicht umsetzen.

R: H, F.



Die Triebkraft der McMurry-Reaktion ist die Bildung der stabilen Ti-O-Bindung.<sup>[56]</sup> Der Mechanismus ist noch nicht restlos aufgeklärt. Der zur Zeit plausibelste Mechanismus ist unten dargestellt.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 44:** Mechanismus der McMurry-Reaktion.<sup>[57]</sup>

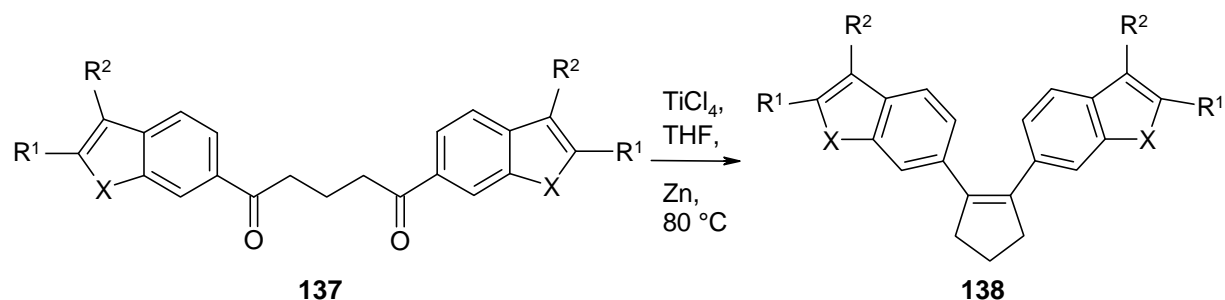
Als Titanquelle wurde  $\text{TiCl}_4$  eingesetzt, aus welchem mit Hilfe von Zn *in situ*  $\text{Ti}(0)$  hergestellt wurde. In der Literatur wurde auch mit  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  und Mg gearbeitet. Da aber  $\text{TiCl}_3$  vom Markt genommen wurde, stieg man auf  $\text{TiCl}_4$  um. Es war einfacher bei der Synthese zu nutzen und lieferte ebenso gute Ergebnisse wie  $\text{TiCl}_3$ .<sup>[51]</sup>

Im Folgenden soll nun die McMurry-Ringschluss-Reaktion bei den verschiedenen Systemen diskutiert werden.

### In 6-Position verbrückte, perhydrierte Moleküle 138:

Die Reaktion verläuft problemlos bei den in 6-Position (Ausbeuten: 36 bis 80 % ) verbrückten perhydrierten Systemen **137** in guten Ausbeuten.

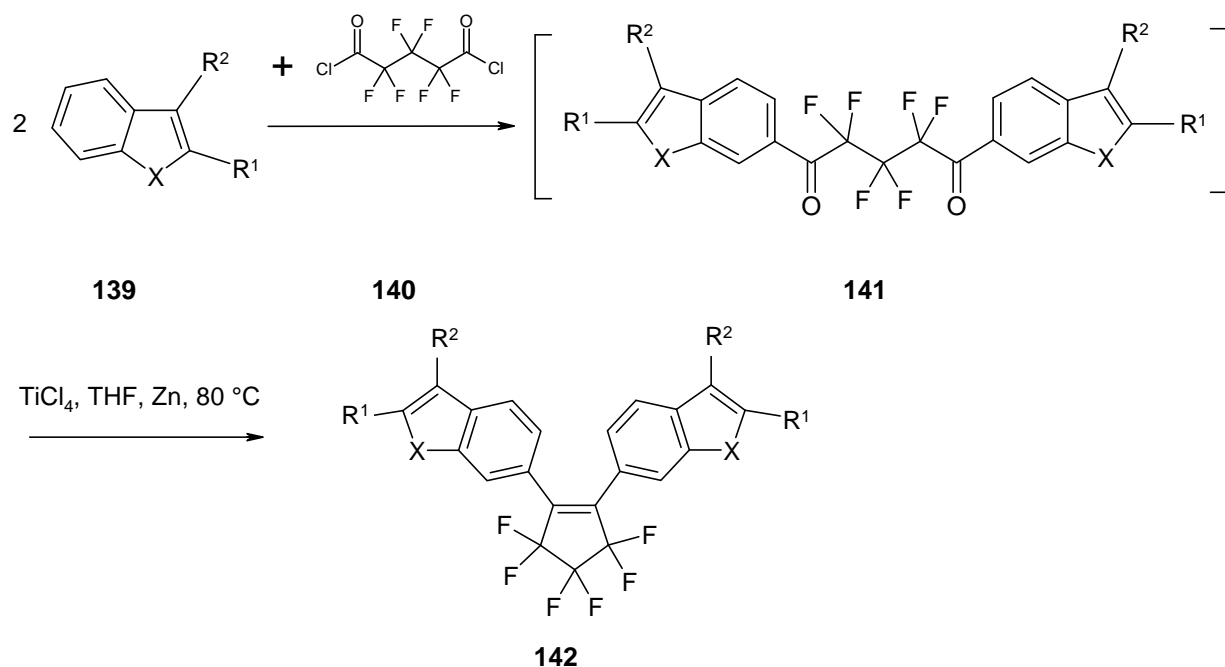
X: O, S.  $R^1$ : Alkyl-, Arylrest.  $R^2$ : H, CH<sub>3</sub>.



### In 6-Position verbrückte, perfluorierte Derivate 142:

Wie bereits oben erwähnt, wurden die Diketone der perfluorierten Verbindungen (hier **141**) direkt umgesetzt und nicht aufgearbeitet, da sie sich während der Reinigung zersetzten (s. Kap. 9.2.1.).

X: O, S.  $R^1$ : Alkylrest.  $R^2$ : H, CH<sub>3</sub>.

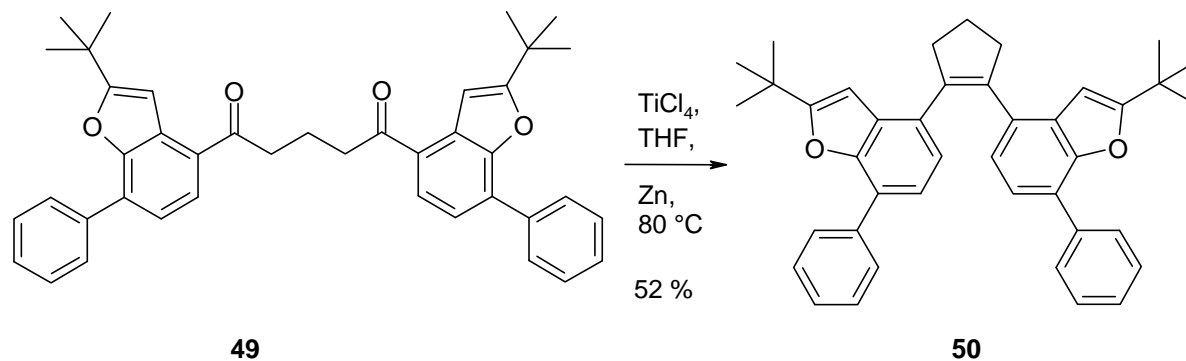


Die Ausbeuten nach der McMurry-Reaktion sind geringer als bei den perhydrierten Systemen **138**. Sie liegen bei 7 bis 20 %, bezogen auf das Monomer **139**.



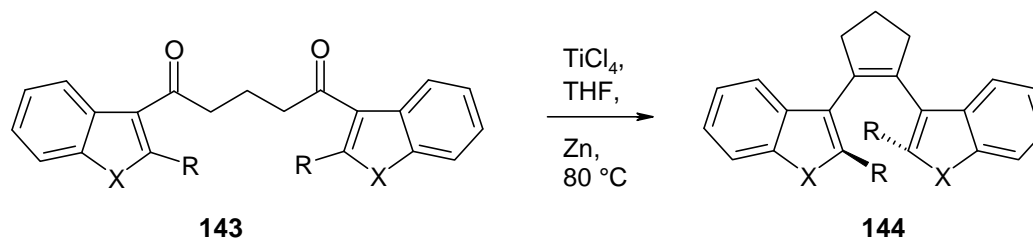
**In 4-Position verbrücktes, perhydriertes Molekül 50:**

Bei dem in 4-Position verbrückten System **49** verläuft die Reaktion wieder genauso problemlos wie bei den in 6-Position verbrückten perhydrierten Systemen **137**.

**In 3-Position verbrückte, perhydrierte Moleküle 144 mit kleinem Rest in 2-Position:**

Unter den in 3-Position verbrückten Molekülen funktioniert die Methode bei den Systemen, welche in 2-Position einen Rest mit sterisch relativ geringem Anspruch tragen (Methyl, *n*-Butyl, *n*-Hexyl). Dies bezieht sich sowohl auf perfluorierte **147** als auch perhydrierte Systeme **143**.

X: O, S.      R: Methyl, *n*-Butyl, *n*-Hexyl



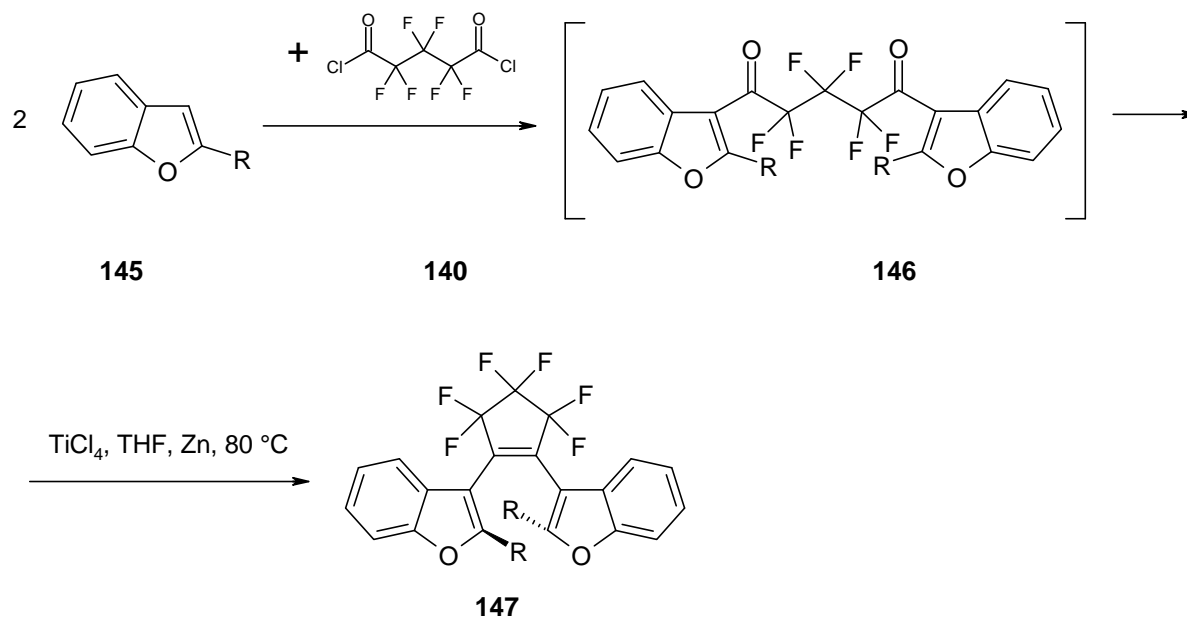
Die Ausbeuten liegen bei den perhydrierten Systemen zwischen 20 und 70 %.

**In 3-Position verbrückte, perfluorierte Moleküle 147 mit kleinem Rest in 2-Position:**

Die Synthese der perfluorierten Moleküle erfordert wieder zwei Schritte.

R: Methyl, *n*-Butyl.

(Ausbeute: 4 % [Methyl] und 7 % [*n*-Butyl] bezogen auf **145**)

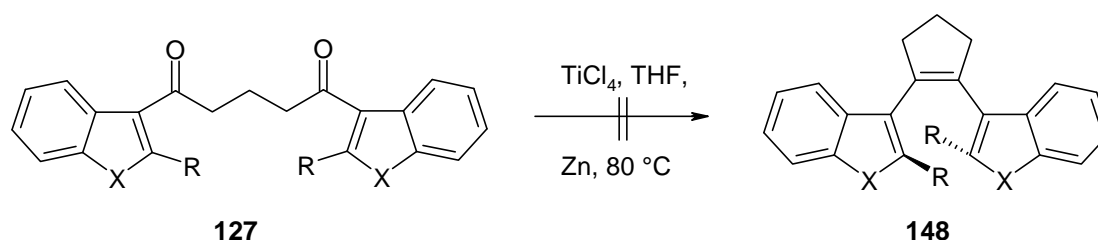


Die perfluorierten Diketone **146** zersetzen sich ebenfalls während der Reinigung und müssen direkt umgesetzt werden. Die entsprechenden Benzothiophenderivate wurden nicht hergestellt, da das Derivat mit einer Methylgruppe literaturbekannt ist und ein Benzothiophenmonomer **73**, mit einer Hexylgruppe in 2-Position, in 6-Position mit dem Säurechlorid kuppelt (s. o.).

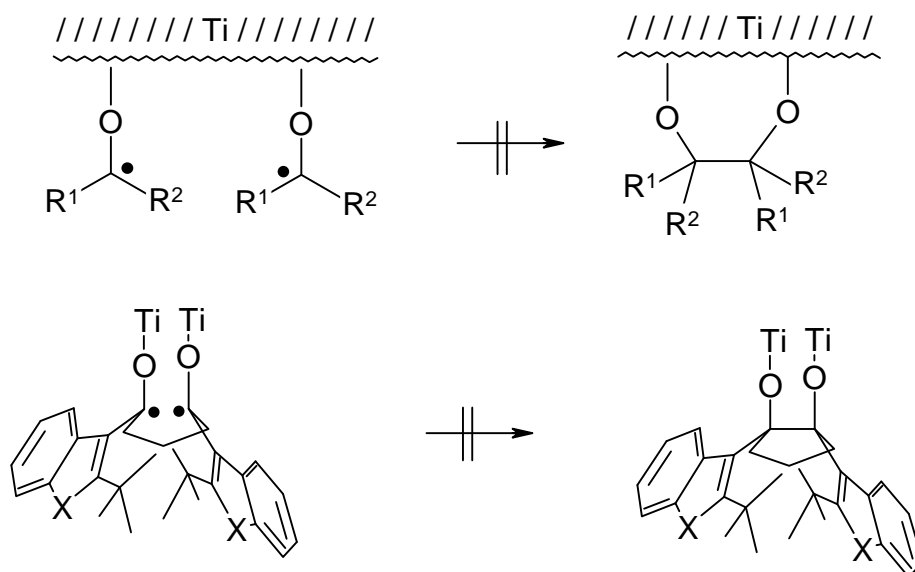
### In 3-Position verbrückte, perhydrierte Moleküle **148** mit großem Rest in 2-Position:

Die in 3-Position verbrückten Derivate **127** mit anspruchsvollem Rest in 2-Position können nicht über die McMurry-Reaktion umgesetzt werden.

X: O, S. R: *iso*-Propyl, *tert*-Butyl.



Eine Erklärung hierfür liefert der Mechanismus der Reaktion. Wie in **Abbildung 44** gezeigt, entstehen aus den Ketonen an Titan gebundene Radikale, welche anschließend miteinander reagieren.



**Abbildung 45:** Störung der McMurry-Reaktion

Sind die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zu groß, wie dies hier der Fall ist, können sich die beiden Radikale nicht nah genug kommen, um miteinander zu reagieren (s. **Abbildung 45**). Dieser Effekt wurde bei den perhydrierten Verbindungen **127** beobachtet. Da die gleichen Probleme bei den perfluorierter Vertreter auftreten würden, wurde auf Versuche zu deren Herstellung verzichtet.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1. Arbeitsmittel, Geräte, Techniken und Danksagung

Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

Glasgeräte: Die Glasgeräte wurden durch Ausflammen unter gleichzeitigem Durchströmen mit Stickstoff getrocknet.

Lösemittel: Wasserfreie Lösemittel wurden nach Standardmethoden hergestellt.

Schutzgas: Es wurde nach Standardmethoden getrockneter Stickstoff verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC): Für die Dünnschichtchromatographie wurden Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>′′, Schichtdicke 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, Größe 40x80 mm, Art.-Nr: 802021 (Macherey, Nagel & CO., Düren) verwendet.

Flash-Chromatographie (FC): Die Flash-Chromatographie wurde mit Hilfe einer geschlossenen Säule mit Nadelventil für N<sub>2</sub>-Durchflußregulierung, Füllmaterial: Kieselgel F<sub>254</sub>, Korngröße 0.040 - 0.063 mm, Art.-Nr: 9385 (Merck, Darmstadt) durchgeführt.

Massenspektrometrie (MS): Die Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan MAT 8430 und MAT 4515, Ionisierungsmethode EI (70 eV) aufgenommen. Falls andere Ionisationsmethoden verwendet wurden, wird dies an entsprechender Stelle angegeben.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>) mit den Geräten Bruker AC 200 [<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz)] und Bruker AC 400 [<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz)] aufgenommen. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

Abkürzungen der Multiplizitäten: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), dd (Dublett von Dubletts), m (Multipllett)

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie: Zur Aufnahme der UV-Spektren, in Uvasol-Lösemittel, wurde ein Beckman UV 5320 Spektrometer [25 °C, Schichtdicke: 1 cm] verwendet.

IR-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet DX-320 FT-IR mit Hilfe eines KBr-Presslings aufgenommen.

Abkürzung für die Bandenintensität: vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak)

Schmelzpunktbestimmung: Die Schmelzpunkte wurden an einem „Kofler-Mikroheiztisch“ der Firma Reichert, Wien, aufgenommen und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie und am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU-Braunschweig durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen: Die Röntgenstrukturanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der TU-Braunschweig durchgeführt.

Für die Aufnahme der Spektren, Durchführung von Analysen und Bereitstellung von Arbeitshilfen möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

Frau D. Döring und Herrn Dr. U. Papke (Massenspektrometrie), Frau P. Holba-Schulz (NMR-Spektroskopie), Frau I. Knust und Frau K. Kadhim (UV/Vis-Absorptions- und IR-Spektroskopie), Herrn Prof. Dr. P. G. Jones und Herrn Dr. Fischer (Röntgenstrukturanalysen), Herrn Dr. habil. D. Leseberg (Literaturrecherchen), Herrn T. Kaschner, Herrn R. Gruß und Herrn B. Vopel (Versorgung mit Chemikalien bzw. Laborgeräten).

Vor allem aber möchte ich mich bei meinen Mitarbeitern und Kollegen, aus dem Arbeitskreis und Institut, für ein angenehmes Arbeitsklima mit steter Diskussions- und Hilfsbereitschaft, bedanken, hierunter im Besonderen bei Herrn Dr. Laue, u. a. für die Durchsicht dieser Arbeit.

## 10.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

Heteroaromaten:

### AAV 1: Iodierung

Die Edukte werden in den Lösungsmitteln suspendiert. Man erhitzt 2 h auf ca. 70 °C. Anschließend lässt man auf Raumtemp. abkühlen, neutralisiert mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$ . Restliches  $\text{I}_2$  wird mit konz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entfernt. Die org. Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit. Da die Iodide zu instabil sind, wurden sie nicht direkt charakterisiert sondern sofort weiter umgesetzt. Die Charakterisierung erfolgt rückwirkend über die Produkte.

### AAV 2:

Man legt das Heteroaromathalogenid in Diethylether vor und gibt *tert*-Butyllithium bei 0 °C zu. Dann kocht man 30 min. Bei 0 °C gibt man dann Alkyljodid zu, kocht 30 min und lässt über Nacht bei Raumtemp. rühren. Dann gibt man etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zu, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase, trocknet die org. Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösemittel im Rotationsverdampfer.

### AAV 3:

Man gibt die Edukte, Katalysatoren und Lösungsmittel zusammen und kocht 3 d unter Rückfluss. Dann gibt man bei Raumtemp. etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zu und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$ . Die org. Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit.

Diketon-Derivate:

### AAV 4:

Man legt das Heteroaromathalogenid in Diethylether vor und gibt *tert*-Butyllithium bei 0 °C zu. Dann kocht man 30 min. Bei 0 °C gibt man anschließend Glutarsäuredichlorid zu, kocht 30 min und lässt über Nacht bei Raumtemp. rühren. Danach gibt man etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zu, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase, trocknet die organischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösemittel im Rotationsverdampfer.

### AAV 5:

Man legt den Heteroaromaten und das Disäurechlorid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor. Bei 0 °C gibt man  $\text{AlCl}_3$  zu. Anschließend lässt man über Nacht bei Raumtemp. rühren. Dann gibt man vorsichtig etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zu trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit.

**AAV 6:**

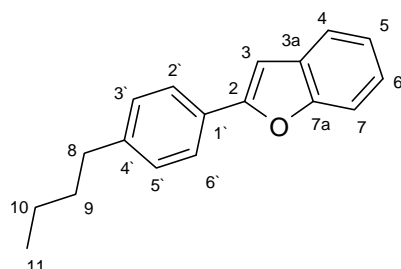
Man legt das Disäurechlorid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor. Bei 0 °C gibt man den ersten Heteroaromaten und ca. 50 % des  $\text{AlCl}_3$  zu. Man lässt 1 h rühren und gibt dann den zweiten Heteroaromaten und das restliche  $\text{AlCl}_3$  zu. Anschließend lässt man über Nacht bei Raumtemp. rühren. Dann gibt man vorsichtig etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zu trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit.

Cyclopentene-Derivate:

**AAV 7:**

Zink wird in THF vorgelegt. Dann tropft man vorsichtig bei 0 °C  $\text{TiCl}_4$  zu. Anschließend kocht man 30 min unter Rückfluss. Danach gibt man das Diketon bei Raumtemp. zu. Es wird über Nacht auf 80 °C erhitzt. Man lässt auf Raumtemp. abkühlen, gibt etwas  $\text{H}_2\text{O}$  zu und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$ . Die organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit.

## 10.3. Heteroaromaten

10.3.1. 2-(4'-*n*-Butylphenyl)-benzo[*b*]furan (149)**149**AAV 3:

Einwaage: 5.00 g (30.85 mmol) 2-Benzo[*b*]furanborsäure

9.1 mL (10.95 g, 51.45 mmol) 4-*n*-Butylphenylbromid (**86**)

1.19 g (1.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

THF / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (20 %ig) 1:1

Man erhält 15 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert: 6.03 g (24.09 mmol, 78 %), farbloser Feststoff, Smp: 68 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.77 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.40 Hz, 2H, 2'/6'-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.40 Hz, 1H, 4-H), 7.51 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.11 Hz, 1H, 7-H), 7.28 - 7.19 (m, 2H, 5-H und 6-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.88 Hz, 2H, 3'/5'-H), 6.96 (s, 1H, 3-H), 2.65 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.52 Hz, 2H, 8-H), 1.63 (m, 2H, 9-H), 1.38 (m, 2H, 10-H), 0.94 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.57 Hz, 3H, 11-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.22 (s, C-2), 154.77 (s, C-7a), 143.63 (s, C-4'), 129.34 (s, C-3a), 128.84 (d, C-3'/5'), 127.92 (s, C-1'), 124.88 (d, C-2'/6'), 123.95 (d, C-6), 122.82 (d, C-5), 120.72 (d, C-4), 111.07 (d, C-7), 100.54 (d, C-3), 35.50 (t, C-8), 33.49 (t, C-9), 22.34 (t, C-10), 13.94 (q, C-11).

**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 250 (74) [M<sup>+</sup>], 207 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

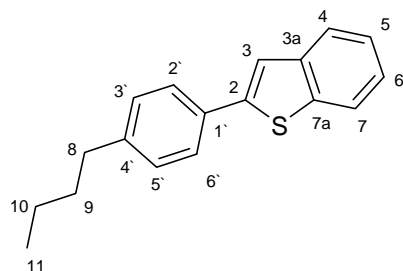
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3031 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, arom.), 2958 (m, CH-Valenz, aliph.), 2928 (m, CH-Valenz, aliph.), 1504 (m, C=C, arom.), 1450 (s).

**UV/Vis** (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 204 (4.51), 308 (4.54), 322 (4.38).

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O** (M = 250.34): Ber. C 86.36 H 7.25

Gef. C 86.55 H 7.31



10.3.2. 2-(4'-*n*-Butylphenyl)-benzo[*b*]thiophen (**150**)**150**AAV 3:

Einwaage: 1 g (5.62 mmol) 2-Benzo[*b*]thiophenborsäure

1.65 mL (2 g, 9.37 mmol) 4-*n*-Butylphenylbromid (**86**)

216 mg (187  $\mu$ mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

THF / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (20 %ig) 1:1

Man erhält 3 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert: 1.22 g (4.58 mmol, 81 %), farbloser Feststoff, Smp: 129 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.81 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.05 Hz, 1H, 7-H), 7.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.32 Hz, 1H, 4-H), 7.62 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.38 Hz, 2 H, 2'/6'-H), 7.49 (s, 1H, 3-H), 7.34 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.13 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.29 Hz, 1H, 5-H), 7.29 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.79 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.50 Hz, 1H, 6-H), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.16 Hz, 2 H, 3'/5'-H), 2.64 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.63 Hz, 2H, 8-H), 1.63 (m, 4H, 9-H), 1.38 (m, 4H, 10-H), 0.94 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.39 Hz, 3H, 11-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144.44 (s, C-4'), 143.32 (s, C-2), 140.78 (s, C-3a), 139.34 (s, C-7a), 131.69 (s, C-1'), 128.98 (d, C-3'/5'), 126.37 (d, C-2'/6'), 124.41 (d, C-5), 124.08 (d, C-6), 123.38 (d, C-4), 122.21 (d, C-7), 118.82 (d, C-3), 35.37 (t, C-8), 33.51 (t, C-9), 22.34 (t, C-10), 13.94 (q, C-11).

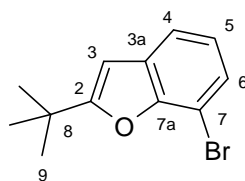
**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 266 (98) [M<sup>+</sup>], 223 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3022 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2957 (s, CH-Valenz, aliphat.), 2927 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1499 (m, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 212 (4.45), 232 (4.33), 258 (4.11), 268 (4.05), 300 (4.42).

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>S** (M = 266.41): Ber. C 81.15 H 6.81 S 12.04

Gef. C 80.38 H 6.57 S 12.309

10.3.3. 2-*tert*-Butyl-7-brombenzo[*b*]furan (**90**)**90**

Einwaage: 10 g (40 mmol) 2,6-Dibromphenol (**88**)

5.38 mL (3.62 g, 44 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin (**67**)

304 mg (1.6 mmol) CuI

842 mg (1.2 mmol) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

8.1 g (11.12 mL, 80 mmol) Triethylamin

DMF

Die Edukte und das Lösungsmittel werden zusammen gegeben. Als letztes wird das Butin zugegeben. Man rührt 1 h bei Raumtemp. und erhitzt über Nacht bei 80 °C. Anschließend gibt man auf 300 mL H<sub>2</sub>O und extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man wäscht die org. Phase 3 mal mit 80 mL 4M NaOH, 3 mal mit 80 mL H<sub>2</sub>O, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel. Dann reinigt man über eine SC (Pentan). Das gewonnene Produktgemisch wird durch mehrtägige Sublimation an der HVP vom Nebenprodukt befreit: 3.43 g (13.5 mmol, 34%), orange-rotes Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40 (dd, <sup>3</sup>J = 7.62 Hz, <sup>4</sup>J = 1.01 Hz, 1H, 4-H), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J = 7.84 Hz, <sup>4</sup>J = 0.99 Hz, 1H, 6-H), 7.03 (t, <sup>3</sup>J = 7.79 Hz, 1H, 5-H), 6.40 (s, 1H, 3-H), 1.39 (s, 9H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.25 (s, C-2), 151.67 (s, C-7a), 130.18 (s, C-3a), 126.17 (d, C-6), 123.54 (d, C-5), 119.45 (d, C-4), 103.67 (s, C-7), 99.76 (d, C-3), 33.11 (s, C-8), 28.79 (q, C-9).

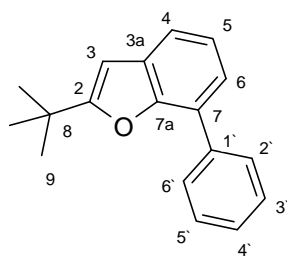
**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 254/252 (70) [M<sup>+</sup>], 239/237 (100) [M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3019 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2968 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1589 (m, C=C, aromat.), 1365 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 220 (4.32), 254 (4.17).

**C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub>** (M = 253.14): Ber. C 56.94 H 5.18

Gef. C 57.24 H 5.24

10.3.4. 2-*tert*-Butyl-7-phenyl-benzo[*b*]furan (**48**)**48**

Einwaage: 4.02 g (15.88 mmol) Benzofuran **90**

5.18 mL (5.83 g, 15.88 mmol) Phenyltributylstannyl (**91**)

551 mg (0.476 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

DMF

Die Edukte werden vorgelegt und die Mischung 30 min gerührt. Dann wird das Stannyl **91** zugefügt. Es wird bei 110°C 4 d gekocht. Anschließend gibt man auf 200 mL H<sub>2</sub>O und extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man wäscht die org. Phase 3 mal mit 60 mL 4M NaOH, 3 mal mit 60 mL H<sub>2</sub>O, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel. Reinigung erfolgt durch SC (Pentan): 2.73 g (10.91 mmol, 69 %), farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.90 (dd, <sup>3</sup>J = 8.48 Hz, <sup>4</sup>J = 1.43 Hz, 2H, 2'/6'-H), 7.49 (t, <sup>3</sup>J = 7.28 Hz, 2H, 3'/5'-H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J = 7.55 Hz, <sup>4</sup>J = 1.32 Hz, 1H, 4-H), 7.39 (dd, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, <sup>4</sup>J = 1.28 Hz, 1H, 6-H), 7.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.55 Hz, 1H, 4'-H), 7.27 – 7.22 (m, 1H, 5-H), 6.41 (s, 1H, 3-H), 1.39 (s, 9H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.46 (s, C-2), 151.68 (s, C-7a), 136.84 (s, C-1'), 129.71 (s, C-3a), 128.50 (d, C-2'/6' und C-3'/5'), 127.35 (d, C-4'), 124.69 (s, C-7), 122.85 (d, C-5), 122.66 (d, C-6), 119.57 (d, C-4), 99.05 (d, C-3), 33.00 (s, C-8), 28.89 (q, C-9).

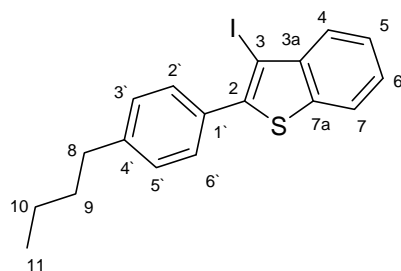
**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 250 (39) [M<sup>+</sup>], 235 (100) [M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>], 143 (36) [M<sup>+</sup>–Phenyl-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3033 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, arom.), 2967 (s, CH-Valenz, aliph.), 1598 (w, C=C, arom.), 1364 (w, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 208 (4.42), 242 (4.40), 268 (4.22).

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O** (M = 250.34): Ber. C 86.36 H 7.25

Gef. C 85.95 H 7.29

10.3.5. 2-(4'-*n*-Butylphenyl)-3-iodbenzo[*b*]thiophen (**151**)**151**AAV 1:

Einwaage: 1.00 g (3.75 mmol) Benzothiophen **150**

419 mg (1.65 mmol) I<sub>2</sub>

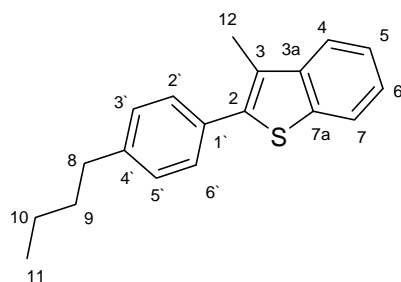
131 mg (0.575 mmol) H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>

3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

30 mL Essigsäure

20 mL H<sub>2</sub>O

Als Rohprodukt erhält man 1.5 g, welches über SC (Pentan) gereinigt wird: 1.38 g (3.52 mmol, 94 %), farbloses Öl.

10.3.6. 2-(4'-*n*-Butylphenyl)-3-methylbenzo[*b*]thiophen (**152**)**152**AAV 2:

Einwaage: 5.27 g (13.43 mmol) Benzothiophen **151**

18 mL (26.87 mmol) *tert*-Butyllithium

1.25 mL (2.86 g, 20.15 mmol) Methyljodid

Diethylether

Man erhält 3.44 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 2.39 g (8.52 mmol, 63 %), farbloses Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.50 - 7.46 (m, 1H, 7-H), 7.49 (d,  $^3J$  = 8.09 Hz, 2H, 2'/6'-H), 7.29 (td,  $^3J$  = 7.86 Hz,  $^4J$  = 1.55 Hz, 1H, 5-H), 7.18 - 7.15 (m, 1H, 4-H), 7.16 (d,  $^3J$  = 8.12 Hz, 2H, 3'/5'-H), 7.10 (td,  $^3J$  = 7.60 Hz,  $^4J$  = 1.30 Hz, 1H, 6-H), 2.62 (t,  $^3J$  = 7.55 Hz, 2H, 8-H), 2.50 (d,  $^3J$  = 2.45 Hz, 3H, 12-H), 1.62 - 1.58 (m, 2H, 9-H), 1.35 (m, 2H, 10-H), 0.93 (t,  $^3J$  = 7.31 Hz, 3H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.54 (s, C-4'), 141.53 (s, C-3a), 132.13 (d, C-7), 131.49 (d, C-2'/6'), 128.53 (d, C-5), 128.43 (d, C-3'/5'), 124.21 (d, C-6), 124.08 (d, C-4), 121.57 (s, C-7a), 120.27 (s, C-3), 96.12 (s, C-2), 86.21 (s, C-1'), 35.60 (t, C-8), 33.39 (t, C-9), 22.28 (t, C-10), 15.08 (q, C-12), 13.91 (q, C-11).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 280 (100) [ $\text{M}^+$ ], 237 (47) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ ].

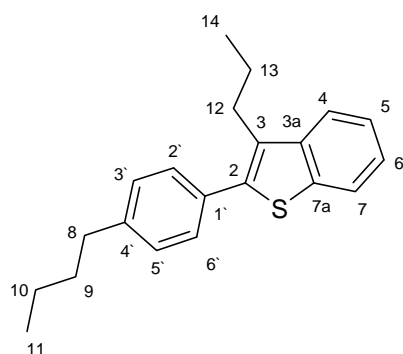
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3027  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2956 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1511 (s, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 200 (4.47), 230 (4.28), 260 (4.43), 300 (4.36).

**$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}$**  (M = 280.44): Ber. C 81.38 H 7.19 S 11.43

Gef. C 80.32 H 6.98 S 11.70

#### 10.3.7. 2-*n*-Hexyl-3-*n*-propylbenzo[*b*]thiophen (**153**)



**153**

AAV 2:

Einwaage: 2.71 g (6.9 mmol) Benzothiophen **151**

8.1 mL (13.8 mmol) *tert*-Butyllithium

1.01 mL (1.76 g, 10.35 mmol) *n*-Propyliodid

Diethylether

Als Rohprodukt erhält man 2.1 g, welches über SC (Pentan) gereinigt wird: 1.47 g (4.8 mmol, 69 %), farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.48 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.05 Hz, 2H, 2'/6'-H), 7.48 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.05 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.91 Hz, 1H, 7-H), 7.27 - 7.22 (m, 1H, 5-H), 7.25 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.13 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.76 Hz, 1H, 4-H), 7.16 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.98 Hz, 2H, 3'/5'-H), 7.10 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.48 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.00 Hz, 1H, 6-H), 2.96 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.40 Hz, 2H, 12-H), 2.61 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.63 Hz, 2H, 8-H), 1.72 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.35 Hz, 2H, 13-H), 1.63 - 1.53 (m, 2H, 9-H), 1.34 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.28 Hz, 2H, 10-H), 1.06 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.43 Hz, 3H, 14-H), 0.92 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.27 Hz, 3H, 11-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 143.47 (s, C-4'), 140.11 (s, C-3a), 132.45 (d, C-7), 131.49 (d, C-2'/6'), 128.41 (d, C-3'/5'), 128.34 (d, C-4), 126.57 (d, C-5), 124.76 (d, C-6), 122.97 (s, C-7a), 120.38 (s, C-3), 95.64 (s, C-2), 86.64 (s, C-1'), 35.59 (t, C-8), 34.37 (t, C-12), 33.38 (t, C-9), 22.27 (t, C-10 oder C-13), 22.25 (t, C-10 oder C-13), 13.90 (q, C-11), 13.63 (q, C-14).

**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 308 (28) [M<sup>+</sup>], 279 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>].

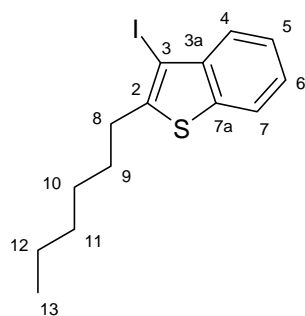
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3027 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, arom.), 2959 (s, CH-Valenz, aliph.), 1511 (w, C=C, arom.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 200 (4.53), 260 (4.39), 300 (4.36).

**C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>S** (M = 308.49): Ber. C 81.76 H 7.84 S 10.39

Gef. C 80.64 H 7.86 S 10.36

### 10.3.8. 2-*n*-Hexyl-3-iodbenzo[*b*]thiophen (**154**)



**154**

AAV 1:

Einwaage: 2.48 g (11.34 mmol) Benzothiophen **73**

1.26 g (4.98 mmol) I<sub>2</sub>

400 mg (1.74 mmol) H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>

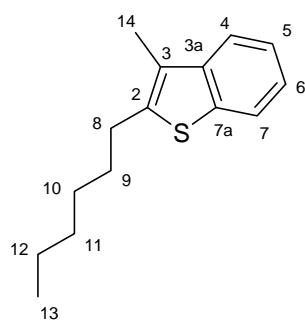
3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

30 mL Essigsäure

20 mL H<sub>2</sub>O

Man erhält 2.86 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 2.21 g (6.42 mmol, 57 %), farbloses Öl.

10.3.9. 2-*n*-Hexyl-3-methylbenzo[*b*]thiophen (**155**)



**155**

AAV 2:

Einwaage: 3.35 g (10 mmol) Benzothiophen **154**

11.76 mL (20 mmol) *tert*-Butyllithium

0.62 mL (1.42 g, 10 mmol) Methyljodid

Diethylether

Man erhält 2.2 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 1.02 g (4.4 mmol, 44 %), farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.35 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.54 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.25 Hz, 1H, 7-H), 7.24 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.53 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.53 Hz, 1H, 5-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.01 Hz, 1H, 4-H), 7.04 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.52 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.22 Hz, 1H, 6-H), 2.48 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.02 Hz, 2H, 8-H), 2.46 (s, 3H, 14-H), 1.66 – 1.60 (m, 2H, 9-H), 1.54 - 1.46 (m, 2H, 10-H), 1.35 - 1.28 (m, 4H, 11-H und 12-H), 0.904 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.33 Hz, 3H, 13-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 141.11 (s, C-3a), 132.20 (d, C-7), 127.96 (d, C-5), 124.05 (d, C-6), 123.76 (d, C-4), 122.06 (s, C-7a), 97.41 (s, C-2), 78.06 (s, C-3), 31.35 (t, C-11), 28.68 (t, C-9), 28.57 (t, C-10), 22.56 (t, C-12), 19.66 (t, C-8), 14.97 (q, C-14), 14.05 (q, C-13).

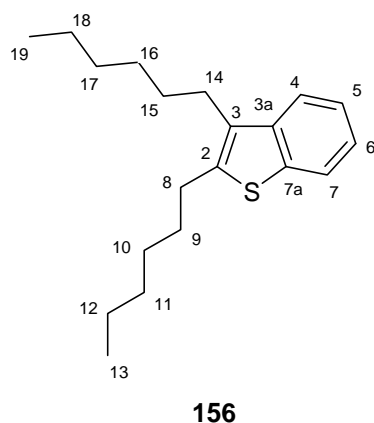
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 232 (14)  $[\text{M}^+]$ , 217 (17),  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 147 (100)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4]$ .

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3012  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2955 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1583 (m, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 236 (4.50), 272 (3.97).

**$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}$**  (M = 232.39): Ber. C 77.53 H 8.67 S 13.80  
Gef. C 76.93 H 8.38 S 13.78

#### 10.3.10. 2,3-Di-*n*-hexylbenzo[*b*]thiophen (**156**)



#### AAV 2:

Einwaage: 5.2 g (15.1 mmol) Benzothiophen **154**  
18 mL (30.2 mmol) *tert*-Butyllithium  
3.35 mL (4.81 g, 22.7 mmol) *n*-Hexyliodid  
Diethylether

Man erhält 6.5 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 2.38 g (7.87 mmol, 52 %), farbloses Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.36 (d,  $^3J$  = 7.67 Hz, 1H, 4-H), 7.20 – 7.19 (m, 2H, 6-H und 7-H), 7.07 – 7.03 (m, 1H, 5-H), 2.93 (t,  $^3J$  = 7.32 Hz, 2H, 8-H), 2.48 (t,  $^3J$  = 6.93 Hz, 2H, 14-H), 1.73 – 1.60



(m, 4H, 9-H und 15-H), 1.54 – 1.44 (m, 4H, 10-H und 16-H), 1.34 – 1.25 (m, 8H, 11-H, 17-H, 12-H und 18-H), 0.92 – 0.87 (m, 6H, 13-H und 19-H),

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 139.92 (s, C-2), 132.50 (d, C-4), 127.78 (d, C-6 oder C-7), 125.94 (d, C-6 oder C-7), 124.50 (d, C-5), 123.24 (s, C-7a), 96.99 (s, C-3), 78.42 (s, C-3a), 32.14 (t, C-8), 31.39 (t, C-17, C-18, C-11 und C-12), 28.73 (t, C-9, C-10, C-15, C-16), 28.68 (t, C-9, C-10, C-15 und C-16), 28.58 (t, C-9, C-10, C-15 und C-16), 22.59 (t, C-17, C-18, C-11 und C-12), 22.52 (t, C-17, C-18, C-11 und C-12), 19.69 (t, C-14), 14.06 (q, C-19 und C-13), 14.00 (q, C-19 und C-13).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 302 (5)  $[\text{M}^+]$ , 217 (24),  $[\text{M}^+ - n\text{-Hexyl}]$ , 147 (100)  $[\text{M}^+ - n\text{-Hexyl} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4]$ .

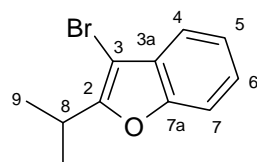
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3013  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2956 (s, CH-Valenz, aliph.), 1583 (w, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 220 (4.16), 238 (4.40), 272 (3.93).

**$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{S}$**  (M = 302.53): Ber. C 79.41 H 10.00 S 10.60

Gef. C 78.42 H 9.64 S 10.48

#### 10.3.11. 2-iso-Propyl-3-brombenzo[b]furan (**157**)



**157**

Einwaage: 3 g (18.7 mmol) 2-iso-Propyl-benzo[b]furan

0.96 mL (3 g, 18.7 mmol)  $\text{Br}_2$

184 mg (1.87 mmol) Kaliumacetat

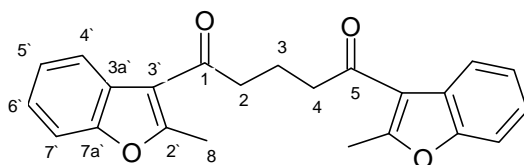
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man legt 3 g 2-iso-Propyl-benzo[b]furan in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Kaliumacetat vor und lässt 0.96 mL  $\text{Br}_2$  in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst bei Raumtemp. unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Ausschluss zutropfen. Dann lässt man ca. 1 h rühren bis sich die Lösung entfärbt hat. Anschließend gibt man 5%ige  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung zu, um überschüssiges  $\text{Br}_2$  zu entfernen. Man trennt die Phasen und wäscht mit 5%iger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , rotiert ein und reinigt über SC (Pentan): 1.43 g (5.98 mmol, 32 %), gelbes Öl. Die Identifikation erfolgte über das Folgeprodukt **172**.

## 10.4. Diketon-Derivate

Die perfluorierten Diketone wurden nach der Aufarbeitung sofort umgesetzt und nicht vollständig identifiziert, da sie sich bei der Reinigung zersetzten.

### 10.4.1. 1,5-Di-(2'-*n*-methylbenzo[*b*]furan-3'-yl-)pentan-1,5-dion (**158**)



**158**

#### AAV 5:

Einwaage: 5.00 g (4.73 mL, 37.8 mmol) 2-Methylbenzo[*b*]furan

0.6 mL (0.8 g, 4.73 mmol) Säuredichlorid **39**

1.26 g (9.46 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 5 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan, Eluieren mit CHCl<sub>3</sub>) reinigt und anschließend aus Cyclohexan umkristallisiert: 710 mg (1.97 mmol, 42 %), farbloser Feststoff, Smp: 149 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96 - 7.93 (m, 2H, 4'-H), 7.45 - 7.43 (m, 2H, 7'-H), 7.31 - 7.28 (m, 4H, 5'-H und 6'-H), 3.13 (t, <sup>3</sup>J = 6.81 Hz, 4H, 2/4-H), 2.79 (s, 6H, 8-H), 2.28 (t, <sup>3</sup>J = 6.59 Hz, 2H, 3-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 196.32 (s, C-1/5), 162.86 (s, C-2'), 153.52 (s, C-7a'), 125.79 (s, C-3a'), 124.34 (d, C-5' oder C-6'), 123.96 (d, C-5' oder C-6'), 121.44 (d, C-4'), 117.17 (s, C-3'), 111.02 (d, C-7'), 41.90 (t, C-2/4), 17.68 (t, C-3), 15.53 (q, C-8).

**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 360 (31) [M<sup>+</sup>], 174 (34) [M<sup>+</sup>-(2-*n*-Methylbenzo[*b*]furan)-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 159 (100) [M<sup>+</sup>-(2-*n*-Methylbenzo[*b*]furan)-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

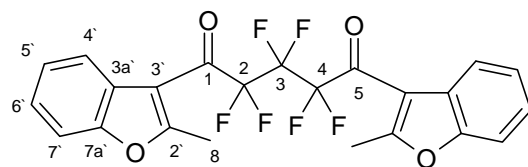
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3009 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2962 (w, CH-Valenz, aliphatic.), 1656 (s, CO), 1573 (m, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm](lg ε) = 206 (4.42), 228 (4.30), 270 (3.96).

$C_{23}H_{20}O_4$  (M = 360.41): Ber. C 76.65 H 5.59

Gef. C 76.33 H 5.80

#### 10.4.2. Perfluoro-1,5-di-(2'-methylbenzo[b]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion (**159**)



**159**

#### AAV 5:

Einwaage: 4.73 g (4.48 mL, 35.82 mmol) 2-Methylbenzo[b]furan

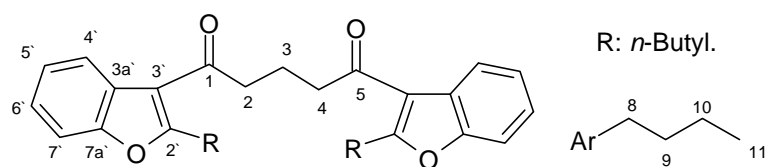
3.03 mL (4.96 g, 17.91 mmol) Säuredichlorid **140**

4.78 g (35.82 mmol)  $AlCl_3$

$CH_2Cl_2$

Man erhält 6 g Rohprodukt, welches man über SC-Filtration ( $CHCl_3$ ) reinigt: 3.77 g.

#### 10.4.3. 1,5-Di-(2'-*n*-butylbenzo[b]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion (**160**)



**160**

#### AAV 5:

Einwaage: 5.07 mL (5.00 g, 28.7 mmol) 2-*n*-Butylbenzo[b]furan

0.46 mL (0.61 g, 3.6 mmol) Säuredichlorid **39**

0.96 g (7.2 mmol)  $AlCl_3$

$CH_2Cl_2$

Man erhält 5.5 g Rohprodukt, welches man über SC ( $CHCl_3$ ) reinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert: 620 mg (1.4 mmol, 39 %), farbloser Feststoff, Smp: 63 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.94 - 7.90 (m, 2H, 4'-H), 7.48 - 7.43 (m, 2H, 7'-H), 7.33 - 7.27 (m, 4H, 5'-H und 6'-H), 3.19 - 3.13 (m, 8H, 2/4-H und 8-H), 2.28 (q,  $^3J$  = 6.81 Hz, 2H, 3-H), 1.77 (m, 4H, 9-H), 1.43 (m, 4H, 10-H), 0.95 (t,  $^3J$  = 7.31 Hz, 6H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.36 (s, C-1/5), 166.94 (s, C-2'), 153.57 (s, C-7a'), 125.75 (s, C-3a'), 124.26 (d, C-5' oder C-6'), 123.84 (d, C-5' oder C-6'), 121.44 (d, C-4'), 116.67 (s, C-3'), 111.15 (d, C-7'), 41.99 (t, C-2/4), 29.95 (t, C-9), 28.68 (t, C-8), 22.53 (t, C-10), 17.75 (t, C-3), 13.79 (q, C-11).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 444 (38)  $[\text{M}^+]$ , 271 (100),  $[\text{M}^+ - 2\text{-}n\text{-Butylbenzo}[b]\text{furan}]$ .

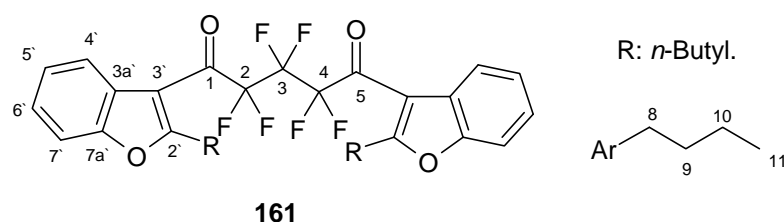
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3059  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, aromat.), 2957 (s, CH-Valenz, aliph.), 1673 (s, CO), 1566 (s, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 214 (4.62), 230 (4.67).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_4$**  (M = 444.58): Ber. C 78.35 H 7.26

Gef. C 78.42 H 7.34

#### 10.4.4. Perfluoro-1,5-di-(2'-*n*-butylbenzo[*b*]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion (**161**)



#### AAV 5:

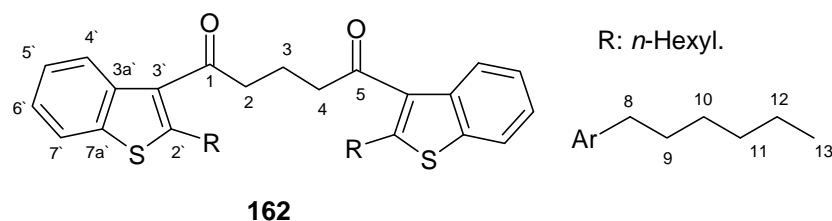
Einwaage: 5.00 g (28.7 mmol) 2-*n*-Butylbenzo[*b*]furan

0.61 mL (0.99 g, 3.6 mmol) Säuredichlorid **140**

0.96 g (7.2 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 6.5 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan, Eluieren mit  $\text{CHCl}_3$ ) reinigt: 2.26 g.

10.4.5. 1,5-Di-(2'-*n*-hexylbenzo[*b*]thiophen-3'-yl)pentan-1,5-dion (**162**)AAV 5:

Einwaage: 4.00 g (18.31 mmol) Benzothiophen **73**

0.29 mL (0.39 g, 2.29 mmol) Säuredichlorid **39**

0.61 g (4.58 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 4 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert: 510 mg (0.96 mmol, 42 %), farbloser Feststoff, Smp: 39 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.92 (d,  $^3J$  = 7.65 Hz, 2H, 4'-H), 7.75 (d,  $^3J$  = 7.01 Hz, 2H, 7'-H), 7.36 (td,  $^3J$  = 7.03 Hz,  $^4J$  = 1.25 Hz, 2H, 5'-H), 7.30 (td,  $^3J$  = 7.90 Hz,  $^4J$  = 1.32 Hz, 2H, 6'-H), 3.09 - 3.02 (m, 8H, 2/4-H und 8-H), 2.27 (q,  $^3J$  = 7.06 Hz, 2H, 3-H), 1.73 (m, 4H, 9-H), 1.39 (m, 4H, 10-H), 1.31 - 1.27 (m, 8H, 11-H und 12-H), 0.87 (t,  $^3J$  = 7.05 Hz, 6H, 13-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.54 (s, C-1/5), 153.16 (s, C-2'), 137.88 (s, C-3a'), 137.66 (s, C-7a'), 132.98 (s, C-3'), 124.98 (d, C-5'), 124.22 (d, C-6'), 123.07 (d, C-4'), 121.99 (d, C-7'), 42.77 (t, C-2/4), 31.78 (t, C-9), 31.50 (t, C-11), 30.39 (t, C-8), 29.08 (t, C-10), 22.51 (t, C-12), 19.37 (t, C-3), 14.02 (q, C-13).

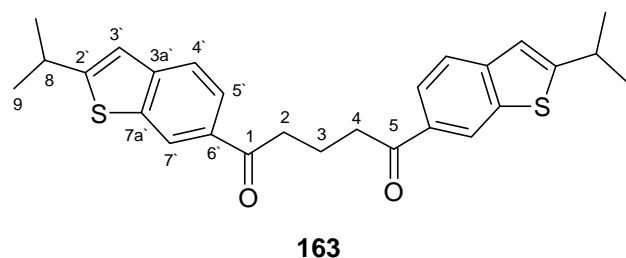
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 532 (20) [ $\text{M}^+$ ], 315 (100), [ $\text{M}^+$ -2-*n*-Hexylbenzo[*b*]thiophen].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$  (m, C-H, arom.), 2956 (s, CH-Valenz, aliph.), 1665 (s, CO), 1496 (m, C=C, arom.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 226 (4.80), 248 (4.33, sh).

**$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S}_2$**  (M = 532.81): Ber. C 74.39 H 7.57 S 12.04

Gef. C 74.42 H 7.60 S 12.00

10.4.6. 1,5-Di-(2'-*iso*-propylbenzo[*b*]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion (**163**)AAV 5:

Einwaage: 2.00 g (11.35 mmol) 2-*iso*-Propylbenzo[*b*]thiophen

0.72 mL (0.96 g, 5.67 mmol) Säuredichlorid **39**

1.5 g (11.35 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 2.2 g Rohprodukt, welches man über SC (CHCl<sub>3</sub>) reinigt und aus Ethanol umkristallisiert: 490 mg (1.1 mmol, 10 %), farbloser Feststoff, Smp: 104 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.43 (s, 2H, 7'-H), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J = 8.62 Hz, <sup>4</sup>J = 1.75 Hz, 2H, 5'-H), 7.70 (d, <sup>3</sup>J = 8.33 Hz, 2H, 4'-H), 7.07 (s, 2H, 3'-H), 3.27 (q, <sup>3</sup>J = 5.69 Hz, 2H, 8-H), 3.19 (t, <sup>3</sup>J = 7.09 Hz, 4H, 2/4-H), 2.261 (t, <sup>3</sup>J = 7.10 Hz, 2H, 3-H), 1.41 (d, <sup>3</sup>J = 7.03 Hz, 12H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 199.41 (s, C-1/5), 159.24 (s, C-2'), 143.66 (s, C-3a'), 138.75 (s, C-7a'), 132.21 (s, C-6'), 123.79 (d, C-5'), 122.99 (d, C-7'), 122.66 (d, C-4'), 118.36 (d, C-3'), 37.72 (t, C-2/4), 30.90 (d, C-8), 24.25 (q, C-9), 19.21 (t, C-3).

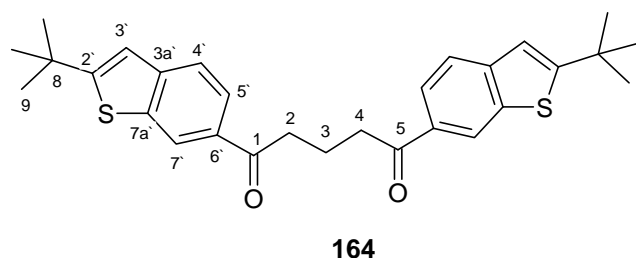
**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 448 (31) [M<sup>+</sup>], 218 (57) [M<sup>+</sup>-(2-*iso*-Propylbenzo[*b*]thiophen)-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 203 (100) [M<sup>+</sup>-(2-*iso*-Propylbenzo[*b*]thiophen)-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3062 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2958 (m, CH-Valenz, aliphat.), 1679 (s, CO), 1525 (w, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 222 (4.55), 252 (4.61), 294 (4.55).

**C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** (M = 448.65): Ber. C 72.28 H 6.29 S 14.29

Gef. C 71.76 H 6.28 S 13.33

10.4.7. 1,5-Di-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion (**164**)AAV 5:

Einwaage: 2.00 g (10.5 mmol) Benzothiophen **119**

0.67 mL (0.89 g, 5.25 mmol) Säuredichlorid **39**

1.4 g (10.5 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 2.6 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt: 659 mg (1.38 mmol, 26 %), gelber Feststoff, Smp: 112 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.43 (t,  $^4J$  = 0.69 Hz, 2H, 7'-H), 7.94 (dd,  $^3J$  = 8.38 Hz,  $^4J$  = 1.58 Hz, 2H, 5'-H), 7.70 (d,  $^3J$  = 8.36 Hz, 2H, 4'-H), 7.08 (s, 2H, 3'-H), 3.19 (t,  $^3J$  = 6.98 Hz, 4H, 2/4-H), 2.26 (t,  $^3J$  = 6.98 Hz, 2H, 3-H), 1.46 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.42 (s, C-1/5), 163.40 (s, C-2'), 143.65 (s, C-3a'), 138.80 (s, C-7a'), 132.22 (s, C-6'), 123.74 (d, C-5'), 122.94 (d, C-7'), 122.72 (d, C-4'), 117.79 (d, C-3'), 37.72 (t, C-2/4), 35.31 (s, C-8), 32.06 (q, C-9), 19.22 (t, C-3).

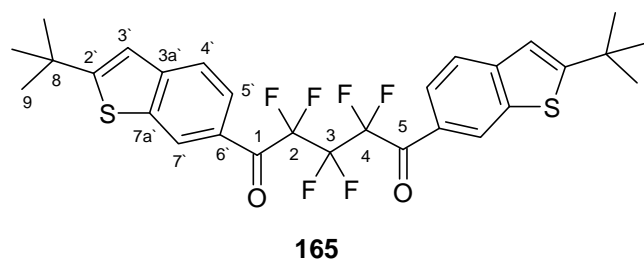
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 476 (6) [ $\text{M}^+$ ], 287 (38) [ $\text{M}^+ - 2\text{-tert-Butylbenzo}[b]\text{thiophen}$ ], 217 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{-tert-Butylbenzo}[b]\text{thiophen} - \text{CO}(\text{CH}_2)_3$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w, C-H, aromat.), 2963 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1677 (vs, CO), 1514 (m, C=C, aromat.), 1364 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 252 (4.46), 288 (4.32), 330 (3.95).

**C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** (M = 476.71): Ber. C 73.07 H 6.77 S 13.45

Gef. C 73.33 H 6.84 S 12.81

10.4.8. Perfluoro-1,5-di-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion (**165**)AAV 5:

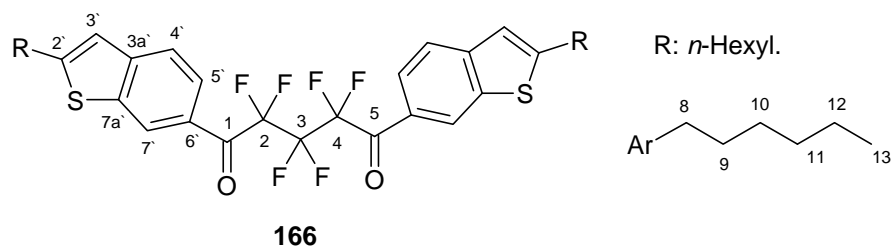
Einwaage: 4.44 g (23.33 mmol) Benzothiophen **119**

1.97 mL (3.23 g, 11.67 mmol) Säuredichlorid **140**

3.1 g (23.33 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 5.81 g Rohprodukt, welches man über SC-Filtration (CHCl<sub>3</sub>) reinigt: 5.23 g.

10.4.9. Perfluoro-1,5-di-(2'-*n*-hexylbenzo[*b*]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion (**166**)AAV 5:

Einwaage: 4.4 g (20.3 mmol) Benzothiophen **73**

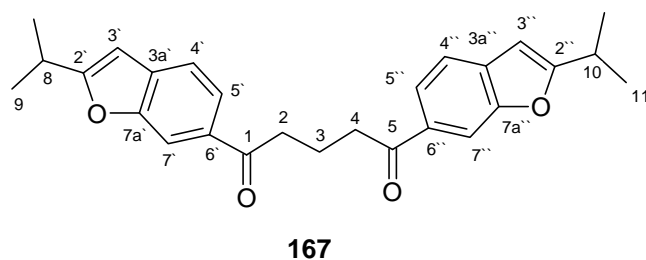
1.72 mL (2.81 g, 10.15 mmol) Säuredichlorid **140**

2.7 g (20.3 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 6.21 g Rohprodukt, welches man über SC-Filtration (CHCl<sub>3</sub>) reinigt: 3.3 g.



10.4.10. 1,5-Di-(2'-*iso*-propylbenzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion (**167**)AAV 5:

Einwaage: 2.00 g (12.48 mmol) 2-*iso*-Propylbenzo[*b*]furan

0.80 mL (1.05 g, 6.24 mmol) Säuredichlorid **39**

1.66 g (12.48 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 2.3 g Rohprodukt, welches man über SC (CHCl<sub>3</sub>) reinigt und anschließend aus *n*-Hexan und dann aus Methanol umkristallisiert: 630 mg (1.51 mmol, 24 %), gelber Feststoff, Smp: 87 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.07 (s, 1H, 7'-H), 7.91 – 7.86 (m, 2H, 4''-H und 5'-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.12 Hz, 1H, 4'-H), 7.48 – 7.46 (m, 1H, 5''-H), 7.32 – 7.27 (m, 2H, 3''-H und 7''-H), 6.42 (s, 1H, 3'-H), 3.95 (q, <sup>3</sup>J = 7.10 Hz, 1H, 10-H), 3.21 (t, <sup>3</sup>J = 6.85 Hz, 2H, 2-H), 3.13 (t, <sup>3</sup>J = 6.81 Hz, 2H, 4-H), 3.11 (q, <sup>3</sup>J = 6.28 Hz, 1H, 8-H), 2.27 (q, <sup>3</sup>J = 7.02 Hz, 2H, 3-H), 1.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.01 Hz, 6H, 11-H), 1.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.01 Hz, 6H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 199.38 (s, C-1), 196.51 (s, C-5), 170.74 (s, C-2''), 168.78 (s, C-2'), 154.29 (s, C-7a'), 153.50 (s, C-7a''), 133.57 (s, C-3a'), 132.42 (s, C-6'), 125.72 (s, C-3a''), 124.19 (d, C-3'), 123.82 (d, C-7''), 122.73 (d, C-5'), 121.49 (d, C-4''), 119.98 (d, C-4'), 115.27 (s, C-6''), 111.24 (d, C-5''), 110.88 (d, C-7'), 100.20 (d, C-3'), 42.29 (t, C-4), 37.68 (t, C-2), 28.44 (d, C-8), 28.10 (d, C-10), 20.75 (q, C-9), 20.61 (q, C-11), 18.57 (t, C-3).

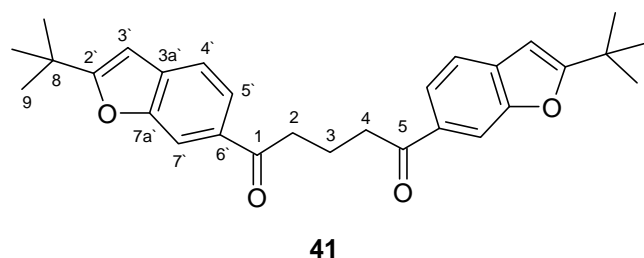
**MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 416 (100) [M<sup>+</sup>].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3070 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2972 (m, CH-Valenz, aliph.), 1677 (s, CO), 1554 m, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 206 (4.64), 230 (4.51), 286 (4.39).

**C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>** (M = 416.52): Ber. C 77.86 H 6.78

Gef. C 77.04 H 6.80

10.4.11. 1,5-Di-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion (**41**)AAV 5:

Einwaage: 4.00 g (23 mmol) Benzofuran **38**

1.47 mL (1.94 g, 11.5 mmol) Säuredichlorid **39**

3.06 g (23 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 5.23 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert: 1.31g (2.95 mmol, 26 %), farbloser Feststoff, Smp: 131 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.07 (s, 2H, 7'-H), 7.87 (dd,  $^3J$  = 8.38 Hz,  $^4J$  = 1.48 Hz, 2H, 5'-H), 7.51 (d,  $^3J$  = 8.05 Hz, 2H, 4'-H), 6.41 (s, 2H, 3'-H), 3.17 (t,  $^3J$  = 7.09 Hz, 4H, 2/4-H), 2.26 (t,  $^3J$  = 7.09 Hz, 2H, 3-H), 1.39 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.40 (s, C-1/5), 171.23 (s, C-2'), 154.29 (s, C-7a'), 133.56 (s, C-3a'), 132.41 (s, C-6'), 122.68 (d, C-5'), 120.03 (d, C-4'), 110.98 (d, C-7'), 99.39 (d, C-3'), 37.77 (t, C-2/4), 33.26 (s, C-8), 28.69 (q, C-9), 19.47 (t, C-3).

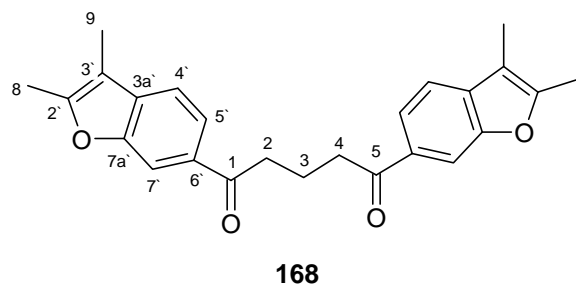
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 444 (27) [ $\text{M}^+$ ], 216 (64) [ $\text{M}^+ - (2\text{-}tert\text{-Butylbenzo}[b]\text{furan})\text{-CO}(\text{CH}_2)_2$ ], 201 (100) [ $\text{M}^+ - (2\text{-}tert\text{-Butylbenzo}[b]\text{furan})\text{-CO}(\text{CH}_2)_3$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3068  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2959 (m, CH-Valenz, aliph.), 1671 (s, CO), 1366 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 212 (4.55), 228 (4.52), 290 (4.58).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_4$**  (M = 444.58): Ber. C 78.35 H 7.26

Gef. C 78.48 H 7.26

10.4.12. 1,5-Di-(2',3'-di-methylbenzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion (**168**)AAV 5:

Einwaage: 10 mL (9.62 g, 65.77 mmol) Benzofuran **122**

4.2 mL (5.56 g, 32.9 mmol) Säuredichlorid **39**

8.77 g (65.77 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 12 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert: 7.27 g (18.71 mmol, 57%), farbloser Feststoff, Smp: 144 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.00 (s, 2H, 7'-H), 7.88 (dd,  $^3J$  = 8.04 Hz,  $^4J$  = 1.58 Hz, 2H, 5'-H), 7.42 (d,  $^3J$  = 8.37 Hz, 2H, 4'-H), 3.17 (t,  $^3J$  = 7.02 Hz, 4H, 2/4-H), 2.41 (t,  $^5J$  = 0.75 Hz, 3H, 9-H), 2.25 (t,  $^3J$  = 6.89 Hz, 2H, 3-H), 2.16 (t,  $^5J$  = 0.04 Hz, 3H, 8-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.51 (s, C-1/5), 154.63 (s, C-2'), 153.48 (s, C-7a'), 134.92 (s, C-3a'), 132.30 (s, C-6'), 122.43 (d, C-5'), 118.17 (d, C-4'), 110.47 (d, C-7'), 110.32 (s, C-3'), 37.79 (t, C-2/4), 19.35 (t, C-3), 12.10 (q, C-9), 7.83 (q, C-8).

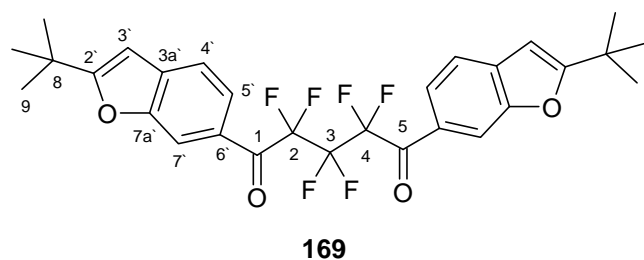
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 388 (71) [ $\text{M}^+$ ], 188 (91) [ $\text{M}^+$ -(2,3-Dimethylbenzo[*b*]furan)- $\text{CO}(\text{CH}_2)_2$ ], 173 (100) [ $\text{M}^+$ -(2,3-Dimethylbenzo[*b*]furan)- $\text{CO}(\text{CH}_2)_3$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2959 (w, CH-Valenz, aliphat.), 1680 (s, CO), 1577 (w, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 206 (4.53), 234 (4.42), 298 (4.51).

**$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$**  (M = 388.47): Ber. C 77.30 H 6.23

Gef. C 76.90 H 6.39

10.4.13. Perfluoro-1,5-di-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion (**169**)AAV 5:

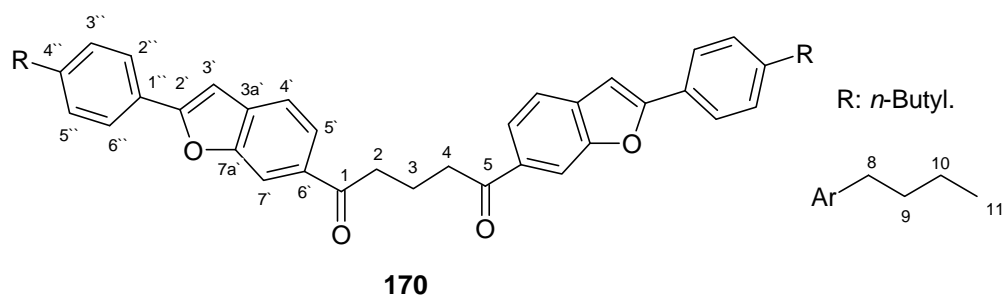
Einwaage: 5.25 g (30.13 mmol) Benzofuran **38**

2.55 mL (4.17 g, 15.07 mmol) Säuredichlorid **140**

4.02 g (30.13 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 10 g Rohprodukt, welches man über SC-Filtration (CHCl<sub>3</sub>) reinigt: 5.93 g.

10.4.14. 1,5-Di-(2'-[4''-*n*-butylphenyl]-benzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion (**170**)AAV 5:

Einwaage: 2.00 g (8 mmol) Benzofuran **149**

0.51 mL (676 mg, 4 mmol) Säuredichlorid **39**

1.07 g (8 mmol) AlCl<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Man erhält 2.5 g Rohprodukt, welches man über SC (CHCl<sub>3</sub>) reinigt und anschließend aus Methanol und dann aus Ethanol umkristallisiert: 660 mg (1.1 mmol, 28 %), farbloser Feststoff, Smp: 197 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.16 (s, 2H, 7'-H), 7.91 (dd,  $^3J$  = 8.09 Hz,  $^4J$  = 1.30 Hz, 2H, 5'-H), 7.80 (d,  $^3J$  = 8.24 Hz, 4H, 2''/6''-H), 7.60 (d,  $^3J$  = 8.05 Hz, 2H, 4'-H), 7.28 (d,  $^3J$  = 8.35 Hz, 4H, 3''/5''-H), 6.99 (s, 2H, 3'-H), 3.21 (t,  $^3J$  = 6.90 Hz, 4H, 2/4-H), 2.66 (t,  $^3J$  = 7.78 Hz, 4H, 8-H), 2.29 (t,  $^3J$  = 6.84 Hz, 2H, 3-H), 1.64 (m, 4H, 9-H), 1.38 (m, 4H, 10-H), 0.95 (t,  $^3J$  = 7.34 Hz, 6H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.24 (s, C-1/5), 159.64 (s, C-2'), 154.45 (s, C-7a'), 144.61 (s, C-4''), 133.89 (s, C-3a'), 132.00 (s, C-6'), 128.98 (d, C-3''/5''), 127.23 (s, C-1''), 125.28 (d, C-2''/6''), 123.21 (d, C-5'), 120.37 (d, C-4'), 111.17 (d, C-7'), 100.60 (d, C-3'), 37.78 (t, C-2/4), 35.54 (t, C-8), 33.42 (t, C-9), 22.32 (t, C-10), 19.34 (t, C-3), 13.93 (q, C-11).

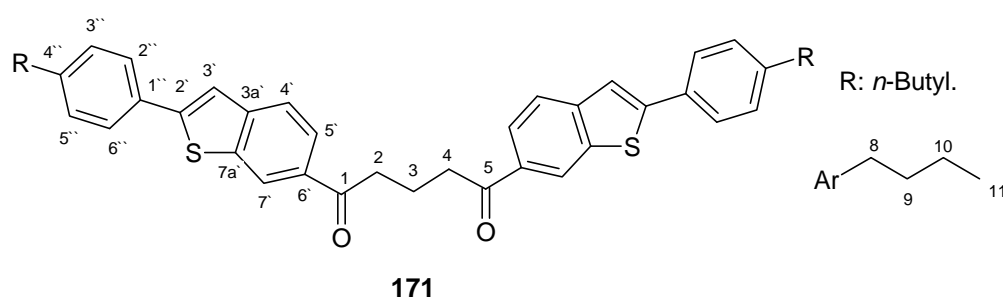
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 596 (25) [ $\text{M}^+$ ], 292 (77) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot (4'-n\text{-Butylphenyl}) - \text{benzo}[b]\text{furan} - \text{CO}(\text{CH}_2)_2$ ], 277 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot (4'-n\text{-Butylphenyl}) - \text{benzo}[b]\text{furan} - \text{CO}(\text{CH}_2)_3$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3029 (w, C-H, aromat.), 2958 (m, CH-Valenz, aliph.), 1674 (vs, CO), 1503 (m, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 208 (4.27), 230 (4.29), 330 (4.60).

**$\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_4$**  (M = 596.77): Ber. C 82.52 H 6.76  
Gef. C 82.03 H 6.61

#### 10.4.15. 1,5-Di-(2'-(4''-*n*-butylphenyl)-benzo[*b*]thiophen-6'-yl)pentan-1,5-dion (**171**)



#### AAV 5:

Einwaage: 3.00 g (11.25 mmol) Benzothiophen **150**

0.72 mL (951 mg, 5.63 mmol) Säuredichlorid **39**

1.5 g (11.25 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 670 mg Rohprodukt, welches man aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert: 360 mg (0.57 mmol, 10 %), farbloser Feststoff, Smp: 254 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.48 (s, 2H, 7'-H), 7.98 (dd,  $^3J$  = 8.63 Hz,  $^4J$  = 1.54 Hz, 2H, 5'-H), 7.79 (d,  $^3J$  = 8.40 Hz, 2H, 4'-H), 7.64 (d,  $^3J$  = 8.37 Hz, 4H, 2''/6''-H), 7.54 (s, 2H, 3'-H), 7.25 (d,  $^3J$  = 7.03 Hz, 4H, 3''/5''-H), 3.23 (t,  $^3J$  = 6.72 Hz, 4H, 2/4-H), 2.66 (t,  $^3J$  = 7.54 Hz, 4H, 8-H), 2.30 (t,  $^3J$  = 7.02 Hz, 2H, 3-H), 1.63 (m, 4H, 9-H), 1.39 (m, 4H, 10-H), 0.95 (t,  $^3J$  = 7.03 Hz, 6H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.29 (s, C-1/5), 149.19 (s, C-2'), 144.25 (s, C-3a'), 144.17 (s, C-4'), 139.18 (s, C-7a'), 132.69 (s, C-6'), 131.15 (s, C-1''), 129.12 (d, C-3''/5''), 126.55 (d, C-2''/6''), 123.97 (d, C-5'), 123.04 (d, C-4'), 122.83 (d, C-7'), 118.57 (d, C-3'), 37.52 (t, C-2/4), 35.42 (t, C-8), 33.47 (t, C-9), 22.33 (t, C-10), 19.26 (t, C-3), 13.94 (q, C-11).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 628 (20) [ $\text{M}^+$ ], 308 (43) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot (4'\text{-}n\text{-Butylphenyl})\text{-benzo}[b]\text{thiophen-CO}(\text{CH}_2)_2$ ], 293 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \cdot (4'\text{-}n\text{-Butylphenyl})\text{-benzo}[b]\text{thiophen-CO}(\text{CH}_2)_3$ ].

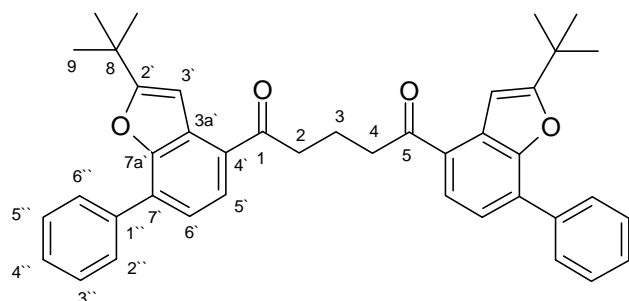
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3024 (w, C-H, aromat.), 2958 (m, CH-Valenz, aliphat.), 1676 (vs, CO), 1590 (s, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 230 (3.71), 260 (3.42), 324 (3.70).

**$\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S}_2$**  (M = 628.90): Ber. C 78.30 H 6.41 S 10.20

Gef. C 79.01 H 6.48 S 9.91

#### 10.4.16. 1,5-Di-(2'-*tert*-butyl-7'-phenyl-benzo[*b*]furan-4'-yl)pentan-1,5-dion (**49**)



**49**

AAV 5:

Einwaage: 1.69 g (6.75 mmol) Benzofuran **48**

0.43 mL (0.57 g, 3.38 mmol) Säuredichlorid **39**

0.9 g (6.75 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 2 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert: 720 mg (1.2 mmol, 36 %), farbloser Feststoff, Smp: 138 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.92 - 7.89 (m, 5H, 2''/6''-H und 6'-H oder 5'-H), 7.52 (t,  $^3J$  = 7.05 Hz, 4H, 3''/5''-H), 7.45 - 7.42 (m, 2H, 4''-H und 6'-H oder 5'-H), 7.30 (s, 2H, 3'-H), 3.26 (t,  $^3J$  = 7.13 Hz, 4H, 2/4-H), 2.32 (t,  $^3J$  = 7.10 Hz, 2H, 3-H), 1.42 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 200.33 (s, C-1/5), 170.45 (s, C-2'), 152.23 (s, C-7a'), 135.76 (s, C-7'), 129.40 (s, C-4'), 129.09 (s, C-1''), 128.82 (d, C-2''/6''), 128.66 (d, C-3''/5''), 128.31 (d, C-4''), 127.97 (s, C-3a'), 124.88 (d, C-5' oder C-6'), 122.00 (d, C-5' oder C-6'), 100.84 (d, C-3'), 38.35 (t, C-2/4), 33.26 (s, C-8), 28.85 (q, C-9), 19.25 (t, C-3).

**MS** (FAB pos./NBA):  $m/z$  (%) = 597 (26)  $[\text{M}^+ + \text{H}]$ , 347 (47)  $[\text{M}^+ - (2\text{-tert-Butyl-7-phenyl-benzo}[b]\text{furan})]$ , 277 (100)  $[\text{M}^+ - (2\text{-tert-Butyl-7-phenyl-benzo}[b]\text{furan}) - \text{CO}(\text{CH}_2)_3]$ .

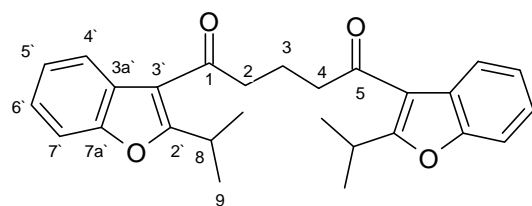
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3037  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2970 (m, CH-Valenz, aliph.), 1670 (s, CO), 1368 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 200 (4.66), 226 (4.60), 304 (4.67).

**$\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_4$**  (M = 596.77): Ber. C 82.52 H 6.76

Gef. C 81.66 H 6.80

10.4.17. 1,5-Di-(2'-*iso*-propylbenzo[*b*]furan-3'-yl)pentan-1,5-dion (**172**)



**172**

AAV 4:

Einwaage: 2.17 g (9.1 mmol) Benzofuran **157**

12.13 mL (18.2 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M)

0.58 mL (769 mg, 4.55 mmol) Säuredichlorid **39**

Diethylether

Man erhält 1.8 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan, Eluieren mit  $\text{CHCl}_3$ ) reinigt: 520 mg (1.25 mmol, 27 %), farbloses Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45 (dd,  $^3J$  = 7.76 Hz,  $^4J$  = 1.66 Hz, 2H, 4'-H), 7.28 (td,  $^3J$  = 7.74 Hz,  $^4J$  = 1.69 Hz, 2H, 6'-H), 7.17 (td,  $^3J$  = 7.56 Hz,  $^4J$  = 1.29 Hz, 2H, 5'-H), 7.05 (dd,  $^3J$  = 8.08 Hz,  $^4J$  = 1.34 Hz, 2H, 7'-H), 2.79 (t,  $^3J$  = 7.37 Hz, 4H, 2/4-H), 2.78 (q,  $^3J$  = 6.80 Hz, 2H, 8-H), 2.26 (t,  $^3J$  = 7.32 Hz, 2H, 3-H), 1.24 (d,  $^3J$  = 7.09 Hz, 12H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.64 (s, C-1/5), 151.25 (s, C-7a'), 133.14 (d, C-4'), 128.60 (d, C-6'), 125.79 (d, C-5'), 122.01 (d, C-7'), 117.97 (s, C-3a'), 100.86 (s, C-2'), 74.69 (s, C-3'), 33.20 (t, C-2/4), 22.93 (q, C-9), 21.21 (d, C-8), 20.02 (t, C-3).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 416 (11) [ $\text{M}^+$ ], 401 (25), [ $\text{M}^+$ - $\text{CH}_3$ ], 373 (100) [ $\text{M}^+$ -*iso*-Propyl].

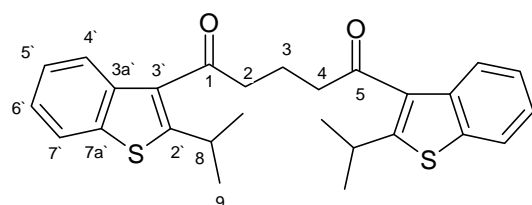
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3032  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2971 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1763 (s, CO), 1571 (w, C=C, aromat.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 208 (4.74), 242 (4.56), 252 (4.55).

**$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_4$**  (M = 416.52): Ber. C 77.86 H 6.78

Gef. C 76.91 H 6.88

10.4.18. 1,5-Di-(2'-*iso*-propylbenzo[*b*]thiophen-3'-yl)pentan-1,5-dion (**173**)



**173**

AAV 4:



Einwaage: 5.77 g (19.1 mmol) 2-*iso*-Propylbenzo[*b*]thiophen-3-iodid

22.5 mL (38.2 mmol) *tert*-Butyllithium (1.7 M)

1.22 mL (1.61 g, 9.55 mmol) Säuredichlorid **39**

Diethylether

Man erhält 4.3 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan, Eluieren mit CHCl<sub>3</sub>) reinigt: 3.29 g (7.3 mmol, 76 %), oranges Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.51 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.50 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.50 Hz, 2H, 4'-H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.30 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.29 Hz, 2H, 7'-H), 7.33 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.33 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.81 Hz, 2H, 5'-H), 7.29 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.28 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.79 Hz, 2H, 6'-H), 2.79 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.78 Hz, 2H, 8-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.27 Hz, 4H, 2/4-H), 2.12 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.24 Hz, 2H, 3-H), 1.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.86 Hz, 12H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.76 (s, C-1/5), 135.26 (d, C-7'), 132.99 (d, C-4'), 129.57 (s, C-7a'), 129.38 (d, C-5'), 128.80 (s, C-3a'), 127.96 (d, C-6'), 101.21 (s, C-2'), 77.86 (s, C-3'), 42.24 (t, C-2/4), 22.90 (q, C-9), 21.29 (d, C-8), 21.01 (t, C-3).

**MS** (FAB pos./NBA): *m/z* (%) = 449 (100) [M<sup>+</sup>+H], 471 (73).

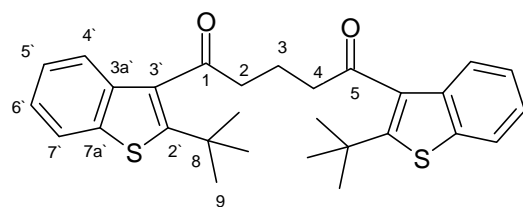
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2970 (m, CH-Valenz, aliphat.), 1708 (s, CO).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 222 (4.70).

**C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** (M = 448.65): Ber. C 72.28 H 6.29 S 14.29

Gef. C 71.81 H 6.29 S 14.93

10.4.19. 1,5-Di-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thiophen-3'-yl)pentan-1,5-dion (**174**)



**174**

AAV 4:

Einwaage: 1.59 g (5 mmol) 2-*tert*-Butylbenzo[*b*]thiophen-3-iodid  
 6.66 mL (10 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M)  
 0.32 mL (423 mg, 2.5 mmol) Säuredichlorid **39**  
 Diethylether

Man erhält 1.32 g Rohprodukt, welches man über SC (CHCl<sub>3</sub>) reinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert: 0.52 g (1.091 mmol, 44 %), gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.50 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.93 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.82 Hz, 2H, 4'-H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.42 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.28 Hz, 2H, 7'-H), 7.33 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.50 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.79 Hz, 2H, 5'-H), 7.28 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.56 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.06 Hz, 2H, 6'-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.39 Hz, 4H, 2/4-H), 2.103 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.39 Hz, 2H, 3-H), 1.30 (s, 18H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.75 (s, C-1/5), 135.25 (d, C-7'), 132.87 (d, C-4'), 129.66 (s, C-7a'), 129.36 (d, C-5'), 128.85 (s, C-3a'), 127.90 (d, C-6'), 103.95 (s, C-2'), 77.23 (s, C-3'), 42.25 (t, C-2/4), 30.88 (q, C-9), 28.16 (s, C-8), 20.90 (t, C-3).

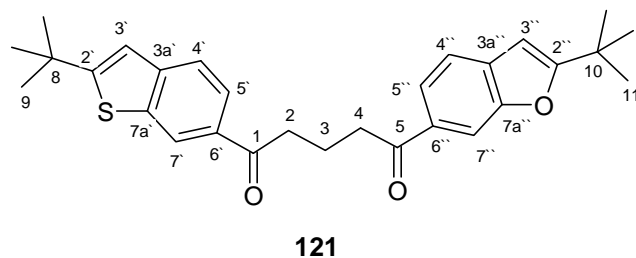
**MS** (FAB pos./NBA): *m/z* (%) = 499 (76) [M<sup>+</sup>+Na], 477 (100) [M<sup>+</sup>+H].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, aromat.), 2969 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1709 (s, CO), 1362 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 222 (4.67).

**C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** (M = 476.71): Ber. C 73.07 H 6.77 S 13.45  
 Gef. C 72.16 H 6.50 S 13.53

10.4.20. 1-(2'-*tert*-Butylbenzo[*b*]thiophen-6'-yl),5-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion  
**(121)**



AAV 6:

Einwaage: 1.0 g (5.25 mmol) Benzothiophen **119**

0.91 g (5.25 mmol) Benzofuran **38**

0.67 mL (887 mg, 5.25 mmol) Säuredichlorid **39**

1.4 g (10.5 mmol)  $\text{AlCl}_3$

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man erhält 2.57 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt: 0.78 g (1.69 mmol, 32 %), gelbes Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.43 (s, 1H, 7'-H), 8.09 (s, 1H, 7''-H), 7.94 (dd,  $^3J$  = 8.37 Hz,  $^4J$  = 1.52 Hz, 1H, 5'-H), 7.87 (dd,  $^3J$  = 8.12 Hz,  $^4J$  = 1.34 Hz, 1H, 5''-H), 7.70 (d,  $^3J$  = 8.36 Hz, 1H, 4'-H), 7.51 (d,  $^3J$  = 8.12 Hz, 1H, 4''-H), 7.08 (s, 1H, 3'-H), 6.41 (s, 1H, 3''-H), 3.20 – 3.17 (m, 4H, 2-H/4-H), 2.29 – 2.23 (m, 2H, 3-H), 1.46 (s, 9H, 9-H), 1.39 (s, 9H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 199.40 (s, C-1/C-5), 171.22 (s, C-2''), 163.40 (s, C-2'), 154.29 (s, C-7a''), 143.64 (s, C-3a'), 138.80 (s, C-7a'), 133.56 (s, C-3a''), 132.39 (s, C-6'), 132.22 (s, C-6''), 123.74 (d, C-5'), 122.93 (d, C-7'), 122.72 (d, C-4'), 122.68 (d, C-5''), 120.02 (d, C-4''), 117.79 (d, C-3'), 110.97 (d, C-7''), 99.39 (d, C-3''), 37.81 (t, C-2 oder C-4), 37.79 (t, C-2 oder C-4), 35.31 (s, C-8), 33.25 (s, C-10), 32.06 (q, C-9), 28.75 (q, C-11), 19.38 (t, C-3).

**MS** (FAB pos./NBA):  $m/z$  (%) = 478 (16), 462 (24) [ $\text{M}^+ + 2\text{H}$ ], 446 (40), 217 (66) [ $\text{M}^+ - 2\text{-tert-Butylbenzo}[b]\text{furan-CO}(\text{CH}_2)_3$ ], 201 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{-tert-Butylbenzo}[b]\text{thiophen-CO}(\text{CH}_2)_3$ ].

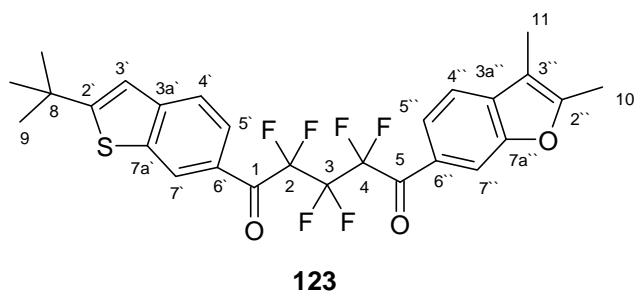
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (w, C-H, aromat.), 2965 (s, CH-Valenz, aliphatic.), 1678 (vs, CO), 1515 (m, C=C, aromat.), 1365 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 230 (4.51), 252 (4.38), 294 (4.51).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$**  (M = 460.64): Ber. C 75.62 H 7.00 S 6.96

Gef. C 75.78 H 7.10 S 6.22

10.4.21. Perfluoro-1-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thiophen-6'-yl),5-(2',3'-di-methylbenzo[*b*]furan-6'-yl)pentan-1,5-dion (**123**)



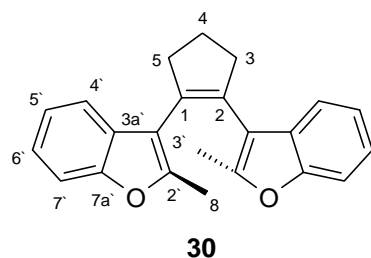
AAV 6:

Einwaage: 1.00 g (5.25 mmol) Benzothiophen **119**  
 0.768 g (0.74 mL, 5.25 mmol) Benzofuran **122**  
 0.89 mL (1.455 g, 5.25 mmol) Säuredichlorid **140**  
 1.4 g (10.5 mmol)  $\text{AlCl}_3$   
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Man filtriert über KG mit  $\text{CHCl}_3$  und erhält 2.7 g Rohprodukt.

## 10.5. Cyclopenten-Derivate

10.5.1. 1,2-Bis(2'-methylbenzo[*b*]furan-3'-yl)cyclopenten (**30**)



AAV 7:

Einwaage: 2.00 g (5.55 mmol) Diketon **158**  
 0.91 mL (1.58 g, 8.32 mmol)  $\text{TiCl}_4$   
 1.09 g (16.65 mmol) Zn  
 THF

Man erhält 1.75 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 1.21 g (3.7 mmol, 67 %), farbloser Feststoff, Smp: 97 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.34 (d,  $^3J$  = 12.64 Hz, 2H, 4'-H), 7.33 (d,  $^3J$  = 13.82 Hz, 2H, 7'-H), 7.09 (td,  $^3J$  = 7.58 Hz,  $^4J$  = 1.12 Hz, 2H, 5'-H), 7.16 (td,  $^3J$  = 7.34 Hz,  $^4J$  = 1.28 Hz, 2H, 6'-H), 2.96 (t,  $^3J$  = 7.39 Hz, 4H, 3/5-H), 2.20 (t,  $^3J$  = 7.58 Hz, 2H, 4-H), 1.92 (s, 6H, 8-H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.96 (s, C-7a'), 151.36 (s, C-2'), 131.82 (s, C-1/2), 128.61 (s, C-3a'), 123.03 (d, C-6'), 122.20 (d, C-5'), 119.84 (d, C-4'), 113.62 (s, C-3'), 110.50 (d, C-7'), 37.24 (t, C-3/5), 23.53 (t, C-4), 13.19 (q, C-8).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 328 (100) [ $\text{M}^+$ ], 313 (39) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ].

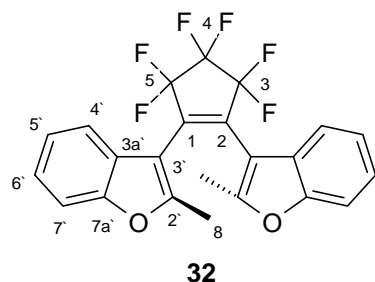
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3051 (w, C-H, arom.), 2943 (m, CH-Valenz, aliph.), 1603 (m, C=C).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 204 (4.48), 222 (4.37), 258 (4.14).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$**  (M = 328.41): Ber. C 84.12 H 6.14

Gef. C 83.92 H 6.07

#### 10.5.2. 1,2-Bis(2'-methylbenzo[*b*]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten (**32**)



#### AAV 7:

Einwaage: 2.00 g (4.27 mmol) Diketon **159**

0.7 mL (1.21 g, 6.4 mmol)  $\text{TiCl}_4$

0.84 g (12.8 mmol) Zn

THF

Man erhält 1.55 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 270 mg (0.62 mmol, 4 %), farbloser Feststoff, Smp: 94 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45 (d,  $^3J$  = 7.78 Hz, 2H, 4'-H), 7.37 (d,  $^3J$  = 8.07 Hz, 2H, 7'-H), 7.25 (td,  $^3J$  = 7.71 Hz,  $^4J$  = 1.31 Hz, 2H, 6'-H), 7.18 (td,  $^3J$  = 7.59 Hz,  $^4J$  = 0.92 Hz, 2H, 5'-H), 2.07 (s, 6H, 8-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.06 (s, C-2'), 154.10 (s, C-7a'), 126.32 (s, C-3a'), 124.55 (d, C-6'), 123.57 (d, C-5'), 119.82 (d, C-4'), 111.03 (d, C-7'), 103.42 (s, C-3'), 13.37 (q, C-8).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 436 (100) [ $\text{M}^+$ ], 421 (38) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 388 (35) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{F}$ ].

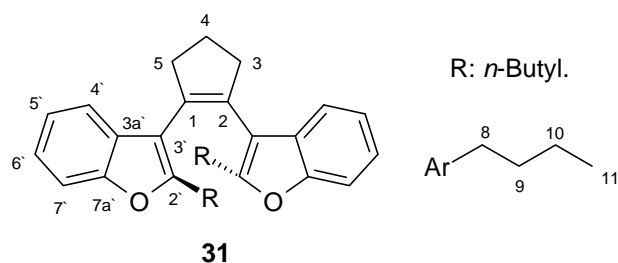
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (w, C-H, aromat.), 2962 (w, CH-Valenz, aliph.), 1619 (w, C=C), 1251 (s, C-F), 1192 (s, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 210 (4.62), 242 (4.40), 276 (4.06), 284 (4.03).

**$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2$**  (M = 436.36): Ber. C 63.31 H 3.23

Gef. C 63.57 H 3.27

#### 10.5.3. 1,2-Bis(2'-*n*-butylbenzo[*b*]furan-3'-yl)cyclopenten (**31**)



#### AAV 7:

Einwaage: 0.5 g (1.1 mmol) Diketon **160**

0.18 mL (313 mg, 1.65 mmol)  $\text{TiCl}_4$

216 mg (3.3 mmol) Zn

THF

Man erhält 420 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt und anschließend in Methanol löst und durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe wieder ausfällt: 320 mg (0.78 mmol, 71 %), farbloser Feststoff, Smp: 46 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.40 (d,  $^3J$  = 7.33 Hz, 2H, 4'-H), 7.33 (d,  $^3J$  = 7.59 Hz, 2H, 7'-H), 7.12 (td,  $^3J$  = 7.38 Hz,  $^4J$  = 1.22 Hz, 2H, 5'-H), 7.17 (td,  $^3J$  = 7.30 Hz,  $^4J$  = 1.50 Hz, 2H, 6'-H), 2.94 (t,

$^3J = 7.33$  Hz, 4H, 3/5-H), 2.23 (t,  $^3J = 7.35$  Hz, 4H, 8-H), 2.20 (q,  $^3J = 7.58$  Hz, 2H, 4-H), 1.11 (m, 4H, 9-H), 0.85 (m, 4H, 10-H), 0.63 (t,  $^3J = 7.05$  Hz, 6H, 11-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.86$  (s, C-2'), 154.07 (s, C-7a'), 131.97 (s, C-1/2), 128.96 (s, C-3a'), 123.04 (d, C-6'), 122.17 (d, C-5'), 119.81 (d, C-4'), 112.89 (s, C-3'), 110.61 (d, C-7'), 37.55 (t, C-3/5), 29.34 (t, C-9), 26.99 (t, C-8), 23.48 (t, C-4), 22.29 (t, C-10), 13.64 (q, C-11).

MS (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 412 (100) [ $\text{M}^+$ ], 299 (45) [ $\text{M}^+ - n\text{-Butyl} - n\text{-Butyl}$ ].

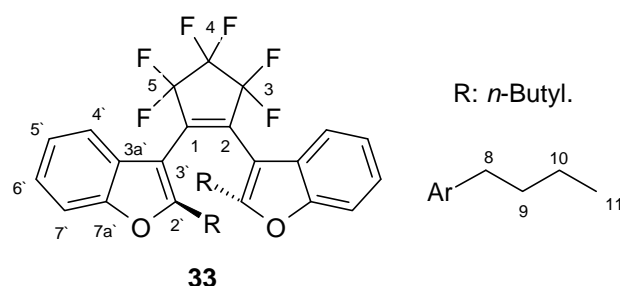
FTIR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3049$  (m, C-H, aromat.), 2953 (s, CH-Valenz, aliph.), 1606 (s, C=C), 1586 (m, C=C, aromat.), 1213 (s, C-F), 1175 (s, C-F).

UV/Vis (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 206 (4.60), 224 (4.58), 258 (4.33).

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (M = 412.58): Ber. C 84.43 H 7.82

Gef. C 84.52 H 7.84

#### 10.5.4. 1,2-Bis(2'-*n*-butylbenzo[*b*]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten (**33**)



#### AAV 7:

Einwaage: 7.93 g (14.35 mmol) Diketon **161**

2.36 mL (4.08 g, 21.5 mmol)  $\text{TiCl}_4$

2.8 g (43.05 mmol) Zn

THF

Man erhält 6 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert: 520 mg (1.00 mmol, 7 %), farbloser Feststoff, Smp: 74 °C.

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.57$  (d,  $^3J = 7.84$  Hz, 2H, 4'-H), 7.40 (d,  $^3J = 7.62$  Hz, 2H, 7'-H), 7.28 (td,  $^3J = 7.31$  Hz,  $^4J = 1.46$  Hz, 2H, 6'-H), 7.23 (td,  $^3J = 7.32$  Hz,  $^4J = 0.99$  Hz, 2H, 5'-H), 2.27 (t,  $^3J = 7.55$  Hz, 4H, 8-H), 1.16 (m, 4H, 9-H), 0.90 (m, 4H, 10-H), 0.64 (t,  $^3J = 7.01$  Hz, 6H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.00 (s, C-2'), 154.22 (s, C-7a'), 126.71 (s, C-3a'), 124.55 (d, C-6'), 123.58 (d, C-5'), 120.04 (d, C-4'), 111.08 (d, C-7'), 104.42 (s, C-3'), 29.16 (t, C-9), 27.06 (t, C-8), 22.11 (t, C-10), 13.54 (q, C-11).

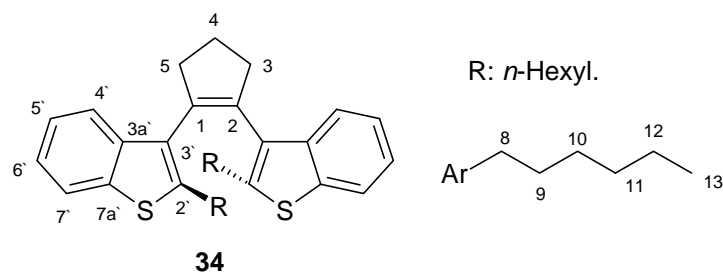
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 520 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w, C-H, aromat.), 2961 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1206 (m, C-F), 1193 (s, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 206 (4.61), 212 (4.60), 244 (4.41), 276 (4.08), 284 (4.05).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_2$**  (M = 520.52): Ber. C 66.92 H 5.03  
Gef. C 66.92 H 5.07

#### 10.5.5. 1,2-Bis(2'-*n*-hexylbenzo[*b*]thien-3'-yl)cyclopenten (**34**)



#### AAV 7:

Einwaage: 0.4 g (0.75 mmol) Diketon **162**  
0.124 mL (213 mg, 1.125 mmol)  $\text{TiCl}_4$   
147 mg (2.25 mmol) Zn  
THF

Man erhält 420 mg Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert: 80 mg (0.16 mmol, 21 %), farbloser Feststoff, Smp: 84 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.70 (d,  $^3J$  = 7.82 Hz, 4H, 7'-H und 4'-H), 7.33 (t,  $^3J$  = 7.34 Hz, 2H, 5'-H oder 6'-H), 7.24 (t,  $^3J$  = 7.55 Hz, 2H, 5'-H oder 6'-H), 3.27 – 3.24 (m, 2H, 3a und 5a-H), 2.69 – 2.62 (m, 2H, 3b und 5b-H), 2.41 – 2.33 (m, 2H, 8a-H), 2.29 – 2.22 (m, 2H, 4-H), 2.16 – 2.08 (m, 2H, 8b-H), 1.23 – 1.17 (m, 2H, 9a-H), 1.10 – 1.02 (m, 4H, 12-H), 0.92 – 0.88 (m, 2H, 11a-H), 0.80 – 0.76 (m, 8H, 13-H, 10a-H und 11b-H), 0.64 – 0.56 (m, 2H, 9b-H), 0.47 – 0.39 (m, 2H, 10b-H).



**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.73 (s, C-2'), 139.81 (s, C-3a' oder C-7a'), 138.40 (s, C-3a' oder C-7a'), 136.82 (s, C-1/2), 128.93 (s, C-3'), 123.73 (d, C-5' oder C-6'), 123.26 (d, C-5' oder C-6'), 122.42 (d, C-4' oder C-7'), 122.17 (d, C-4' oder C-7'), 38.04 (t, C-3/5), 31.60 (t, C-11), 31.31 (t, C-9), 29.31 (t, C-8), 28.80 (t, C-10), 24.17 (t, C-4), 22.52 (t, C-12), 14.06 (q, C-13).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 500 (75)  $[\text{M}^+]$ , 331 (100)  $[\text{M}^+ - n\text{-Hexyl} - n\text{-Hexyl}]$ .

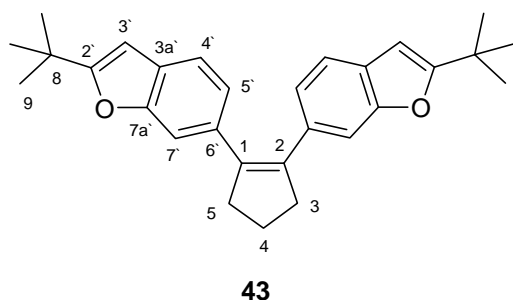
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3021 (w, C-H, arom.), 2959 (w, CH-Valenz, aliph.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 238 (4.76), 268 (4.17).

**$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{S}_2$**  (M = 500.81): Ber. C 79.14 H 8.05 S 12.80

Gef. C 78.93 H 8.08 S 13.05

#### 10.5.6. 1,2-Bis(2'-tert-butylbenzo[b]furan-6'-yl)cyclopenten (**43**)



#### AAV 7:

Einwaage: 1.00 g (2.25 mmol) Diketon **41**

0.37 mL (640 mg, 3.37 mmol)  $\text{TiCl}_4$

441 mg (6.75 mmol) Zn

THF

Man erhält 1 g Rohprodukt, welches man über SC (Cyclohexan) reinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert: 690 mg (1.67 mmol, 74 %), leicht gelber Feststoff, Smp: 118 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32 (s, 2H, 7'-H), 7.24 (d,  $^3J$  = 8.10 Hz, 2H, 4'-H), 7.02 (dd,  $^3J$  = 8.10 Hz,  $^4J$  = 1.61 Hz, 2H, 5'-H), 6.28 (d,  $^3J$  = 1.03 Hz, 2H, 3'-H), 2.95 (t,  $^3J$  = 7.67 Hz, 4H, 3/5-H), 2.07 (q,  $^3J$  = 7.83 Hz, 2H, 4-H), 1.34 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.61 (s, C-2'), 154.75 (s, C-7a'), 136.99 (s, C-1/2), 134.01 (s, C-6'), 127.33 (s, C-3a'), 123.23 (d, C-5'), 119.58 (d, C-4'), 110.30 (d, C-7'), 98.86 (d, C-3'), 39.61 (t, C-3/5), 32.96 (s, C-8), 28.83 (q, C-9), 21.99 (t, C-4).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 412 (100)  $[\text{M}^+]$ , 397 (25)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ .

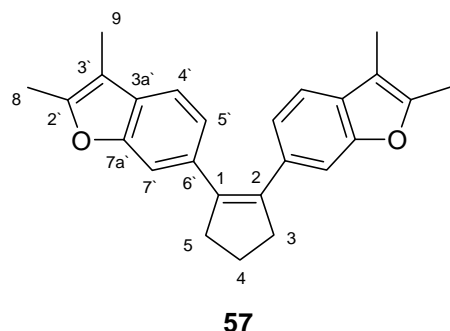
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2965 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1569 (m, C=C, aromat.), 1365 (m, *tert*-Butyl), 1202 (m, C-F), 1177 (m, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 212 (4.62), 264 (4.36), 312 (4.33).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_2$**  (M = 412.58): Ber. C 84.43 H 7.82

Gef. C 83.96 H 7.80

#### 10.5.7. 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[b]furan-6'-yl)cyclopenten (**57**)



#### AAV 7:

Einwaage: 2.00 g (5.15 mmol) Diketon **168**

0.846 mL (1.46 g, 7.7 mmol)  $\text{TiCl}_4$

1.01 g (15.44 mmol) Zn

THF

Man erhält 1.7 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) und Filtration (Pentan) reinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert: 1.25 g (3.5 mmol, 68 %), gelblicher Feststoff, Smp: 134 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.21 (d,  $^4J$  = 0.83 Hz, 2H, 7'-H), 7.18 (d,  $^3J$  = 8.10 Hz, 2H, 4'-H), 7.04 (dd,  $^3J$  = 7.83 Hz,  $^4J$  = 1.22 Hz, 2H, 5'-H), 2.95 (t,  $^3J$  = 7.35 Hz, 4H, 3/5-H), 2.33 (d,  $^4J$  = 0.68 Hz, 3H, 9-H), 2.11 (q,  $^3J$  = 7.29 Hz, 2H, 4-H), 2.10 (d,  $^4J$  = 0.93 Hz, 3H, 8-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.86 (s, C-6'), 150.61 (s, C-2'), 137.05 (s, C-1/2), 133.90 (s, C-7a'), 128.98 (s, C-3a'), 122.68 (d, C-5'), 117.83 (d, C-4'), 109.99 (d, C-7'), 109.71 (s, C-3'), 39.55 (t, C-3/5), 21.99 (t, C-4), 11.81 (q, C-9), 7.88 (q, C-8).

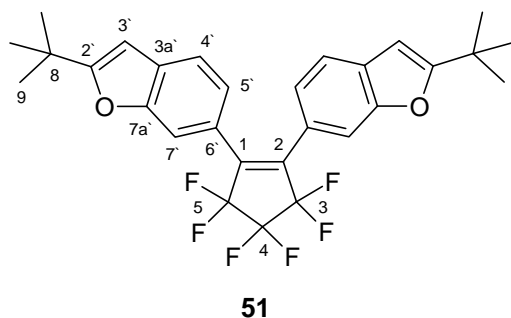
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 356 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3015  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, arom.), 2954 (m, CH-Valenz, aliph.), 1615 (m, C=C), 1571 (m, C=C, arom.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 216 (4.49), 266 (4.23), 312 (4.19).

**$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$**  (M = 356.47): Ber. C 84.24 H 6.79  
Gef. C 83.41 H 6.79

#### 10.5.8. 1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten (**51**)



AAV 7:

Einwaage: 1.45 g (2.6 mmol, roh) Diketon **169**  
0.43 mL (740 mg, 3.9 mmol)  $\text{TiCl}_4$   
510 mg (7.8 mmol) Zn  
THF

Man erhält 1 g Rohprodukt, welches man über SC (Cyclohexan) reinigt und anschließend in Methanol löst und durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe wieder ausfällt: 100 mg (0.19 mmol, 7 %), grün-gelber Feststoff, Smp: 47 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.55 (s, 2H, 7'-H), 7.36 (d,  $^3J$  = 8.35 Hz, 2H, 4'-H), 7.10 (dd,  $^3J$  = 8.10 Hz,  $^4J$  = 1.50 Hz, 2H, 5'-H), 6.35 (s, 2H, 3'-H), 1.36 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169.85 (s, C-2'), 154.35 (s, C-7a'), 130.80 (s, C-3a'), 124.03 (d, C-5'), 122.62 (s, C-6'), 120.70 (d, C-4'), 111.79 (d, C-7'), 99.20 (d, C-3'), 33.14 (s, C-8), 28.74 (q, C-9).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 520 (100)  $[\text{M}^+]$ , 505 (82)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ .

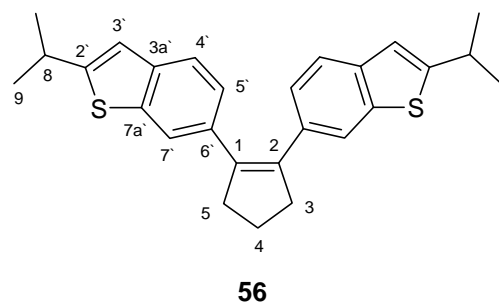
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3074  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2971 (s, CH-Valenz, aliph.), 1621 (m, C=C), 1368 (s, *tert*-Butyl), 1231 (m, C-F), 1192 (s, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 210 (4.61), 248 (4.30), 256 (4.28), 318 (4.25).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_2$**  (M = 520.52): Ber. C 66.92 H 5.03

Gef. C 67.23 H 5.26

#### 10.5.9. 1,2-Bis(2'-*iso*-propylbenzo[*b*]thien-6'-yl)cyclopenten (**56**)



#### AAV 7:

Einwaage: 0.60 g (1.34 mmol) Diketon **163**

0.22 mL (381 mg, 2.00 mmol)  $\text{TiCl}_4$

0.26 g (4.00 mmol) Zn

THF

Man erhält 670 mg Rohprodukt, welches man über SC (Pentan ) reinigt: 400 mg (0.96 mmol, 72 %), leicht gelber Feststoff, Smp: 59 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.65 (s, 2H, 7'-H), 7.42 (d,  $^3J$  = 8.39 Hz, 2H, 4'-H), 7.11 (dd,  $^3J$  = 8.29 Hz,  $^4J$  = 1.53 Hz, 2H, 5'-H), 6.93 (s, 2H, 3'-H), 3.22 - 3.18 (m, 2H, 4-H), 2.96 (t,  $^3J$  = 7.23 Hz, 4H, 3/5-H), 2.08 (t,  $^3J$  = 7.37 Hz, 4H, 8-H), 1.37 (d,  $^3J$  = 6.83 Hz, 12H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.07 (s, C-2'), 138.84 (s, C-3a' oder C-7a'), 138.59 (s, C-3a' oder C-7a'), 137.15 (s, C-1/2), 133.94 (s, C-6'), 125.01 (d, C-5'), 122.15 (d, C-4'), 121.42 (d, C-7'), 118.08 (d, C-3'), 39.38 (C-3/5), 30.59 (d, C-8), 24.35 (q, C-9), 22.10 (t, C-4).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 416 (100)  $[\text{M}^+]$ , 401 (16)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ .

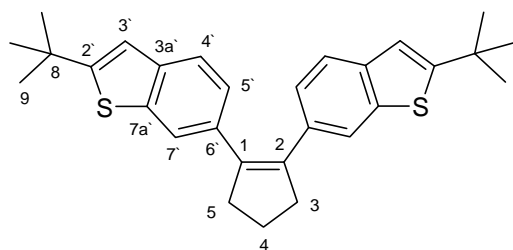
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3023  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2957 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1207 (w, C-F), 1172 (w, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 208 (4.50), 234 (4.62), 280 (4.32), 312 (4.33).

**$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{S}_2$**  (M = 416.65): Ber. C 77.83 H 6.77 S 15.39

Gef. C 77.82 H 6.97 S 13.95

#### 10.5.10. 1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thien-6'-yl)cyclopenten (**58**)



**58**

#### AAV 7:

Einwaage: 290 mg (0.61 mmol) Diketon **164**

0.1 mL (173 mg, 0.91 mmol)  $\text{TiCl}_4$

119 mg (1.83 mmol) Zn

THF

Man erhält 270 mg Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 100 mg (0.22 mmol, 36 %), farbloser Feststoff, Smp: 141 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.65 (s, 2H, 7'-H), 7.42 (d,  $^3J$  = 8.26 Hz, 2H, 4'-H), 7.11 (dd,  $^3J$  = 8.29 Hz,  $^4J$  = 1.53 Hz, 2H, 5'-H), 6.95 (s, 2H, 3'-H), 2.96 (t,  $^3J$  = 7.66 Hz, 4H, 3/5-H), 2.08 (t,  $^3J$  = 7.52 Hz, 2H, 4-H), 1.42 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 158.22 (s, C-2'), 138.91 (C-7a' oder C-3a'), 138.58 (C-7a' oder C-3a'), 137.15 (s, C-6'), 134.01 (s, C-1/2), 125.03 (d, C-5'), 122.24 (d, C-4'), 121.33 (d, C-7'), 117.54 (d, C-3'), 39.41 (t, C-3/5), 34.94 (s, C-8), 32.15 (q, C-9), 22.02 (t, C-4).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 444 (100) [ $\text{M}^+$ ], 429 (42) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ].

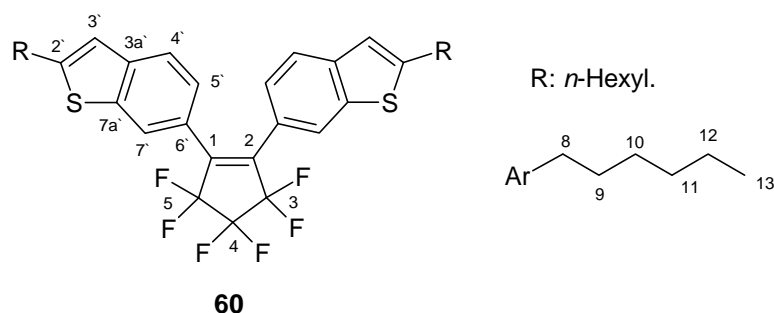
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3046 (w, C-H, aromat.), 2960 (s, CH-Valenz, aliphat.), 1363 (m, *tert*-Butyl),

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 210 (4.45), 234 (4.61), 280 (4.30), 312 (4.33).

**C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub>** (M = 444.71): Ber. C 78.33 H 7.25 S 14.42

Gef. C 77.97 H 7.33 S 14.12

#### 10.5.11. 1,2-Bis(2'-*n*-hexylbenzo[*b*]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten (**60**)



#### AAV 7:

Einwaage: 3.48 g (5.43 mmol, roh) Diketon **166**

0.9 mL (1.55 g, 8.15 mmol)  $\text{TiCl}_4$

1.07 g (16.3 mmol) Zn

THF

Man erhält 3 g Rohprodukt, welches man über SC ( $\text{CHCl}_3$ ) reinigt. Anschließend ein zweitesmal SC (Pentan): 670 mg (1.1 mmol, 20 %), grün-gelbes Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.86 (s, 2H, 7'-H), 7.52 (d,  $^3J$  = 8.31 Hz, 2H, 4'-H), 7.18 (dd,  $^3J$  = 8.34 Hz,  $^4J$  = 1.70 Hz, 2H, 5'-H), 6.97 (s, 2H, 3'-H), 2.90 – 2.85 (m, 4H, 8-H), 1.74 – 1.69 (m, 4H, 9-H), 1.41 – 1.35 (m, 4H, 10-H), 1.33 – 1.28 (m, 8H, 11 und 12-H), 0.90 – 0.87 (m, 6H, 13-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.29 (s, C-2'), 141.46 (s, C-3a'), 139.55 (s, C-7a'), 125.25 (d, C-5'), 123.06 (d, C-7'), 122.93 (d, C-4'), 122.87 (s, C-6'), 120.31 (d, C-3'), 31.52 (t, C-11 oder C-12), 31.02 (t, C-9), 30.97 (t, C-8), 28.78 (t, C-10), 22.53 (t, C-11 oder C-12), 14.05 (q, C-13).

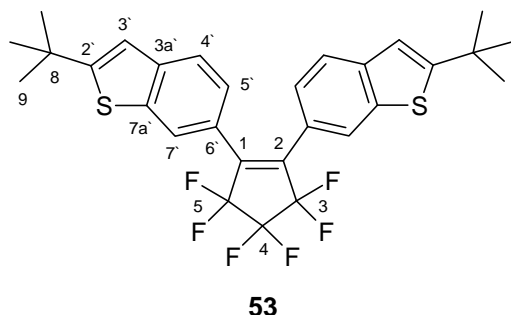
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 608 (100) [ $\text{M}^+$ ], 524 (20) [ $\text{M}^+ - n\text{-Hexyl}$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w, C-H, aromat.), 2957 (m, CH-Valenz, aliph.), 1524 (w, C=C, aromat.), 1216 (w, C-F) 1193 (m, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 234 (4.70), 300 (4.32).

**$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{S}_2$**  (M = 608.76): Ber. C 65.11 H 5.63  
Gef. C 65.30 H 5.59

#### 10.5.12. 1,2-Bis(2'-tert-butylbenzo[b]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten (**53**)



#### AAV 7:

Einwaage: 26.34 g (45.07 mmol) Diketon **165**  
4.33 mL (7.49 g, 39.78 mmol)  $\text{TiCl}_4$   
5.17 g (79.02 mmol) Zn  
THF

Man erhält 25 g Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert: 3.65 g (6.6 mmol, 16 %), hellgelber Feststoff, Smp: 153 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.88 (s, 2H, 7'-H), 7.54 (d,  $^3J$  = 8.34 Hz, 2H, 4'-H), 7.18 (dd,  $^3J$  = 8.34 Hz,  $^4J$  = 1.59 Hz, 2H, 5'-H), 7.01 (s, 2H, 3'-H), 1.44 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.60 (s, C-2'), 141.31 (s, C-3a'), 139.17 (s, C-7a'), 125.25 (d, C-5'), 123.18 (d, C-4'), 123.08 (d, C-7'), 122.92 (s, C-6'), 117.67 (d, C-3'), 35.17 (s, C-8), 32.09 (q, C-9).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 552 (100) [ $M^+$ ], 537 (57) [ $M^+ - CH_3$ ].

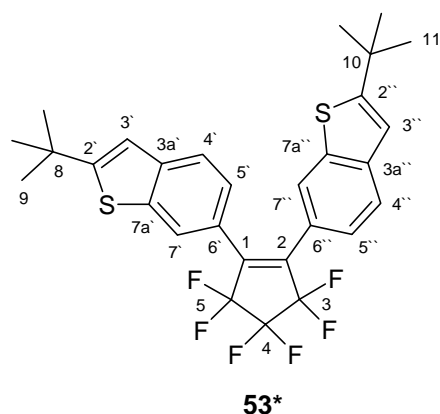
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3073  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, arom.), 2964 (m, CH-Valenz, aliph.), 1626 (w, C=C), 1517 (w, C=C, arom.), 1364 (m, *tert*-Butyl), 1214 (w, C-F), 1188 (m, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 234 (4.70), 292 (4.22), 330 (4.31).

**C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>** (M = 552.65): Ber. C 63.03 H 4.74

Gef. C 62.98 H 4.72

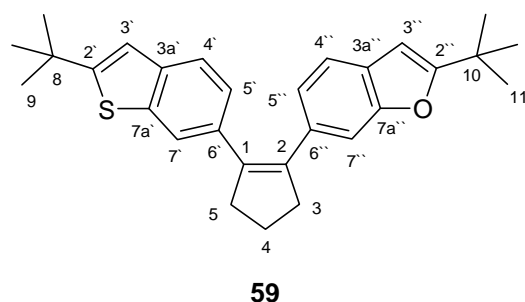
10.5.13. 1,2-Bis(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten (**53\***) [bestrahlt]



**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.82 (d,  $^3J$  = 8.14 Hz, 1H, 7'-H), 7.80 (s, 1H, 7''-H), 7.43 (d,  $^3J$  = 7.26 Hz, 1H, 4'-H), 7.37 (d,  $^3J$  = 8.33 Hz, 1H, 4''-H), 7.31 (t,  $^3J$  = 7.82 - 7.60 Hz, 1H, 5'-H), 7.04 (dd,  $^3J$  = 8.61 Hz,  $^4J$  = 1.44 Hz, 1H, 5''-H), 6.91 (s, 1H, 3''-H), 6.52 (s, 1H, 3'-H), 1.39 (s, 9H, 11-H), 1.17 (s, 9H, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.88 (s, C-2''), 159.73 (s, C-2'), 141.32 (s, C-3a''), 139.71 (s, C-3a'), 138.98 (s, C-7a''), 137.77 (s, C-7a'), 125.18 (d, C-4'), 124.41 (d, C-5''), 124.13 (d, C-7'), 123.32 (d, C-5'), 122.96 (s, C-6''), 122.89 (d, C-4''), 122.55 (d, C-7''), 122.28 (s, C-6'), 117.48 (d, C-3''), 116.38 (d, C-3'), 35.12 (s, C-10), 34.78 (s, C-8), 32.02 (q, C-11), 31.75 (q, C-9).



10.5.14. 1-(2'-*tert*-Butylbenzo[*b*]thien-6'-yl),2-(2'-*tert*-butylbenzo[*b*]furan-6'-yl)cyclopenten (**59**)AAV 7:

Einwaage: 0.78 g (1.7 mmol) Diketon **121**

0.28 mL (482 mg, 2.54 mmol)  $\text{TiCl}_4$

332 mg (5.08 mmol) Zn

THF

Man erhält 670 mg Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 460 mg (1.07 mmol, 63 %), farbloser Feststoff, Smp: 63 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.65 (s, 1H, 7'-H), 7.42 (d,  $^3J$  = 8.29 Hz, 1H, 4'-H), 7.32 (s, 1H, 7''-H), 7.25 (d,  $^3J$  = 8.11 Hz, 1H, 4''-H), 7.11 (dd,  $^3J$  = 8.25 Hz,  $^4J$  = 1.52 Hz, 1H, 5'-H), 7.02 (dd,  $^3J$  = 7.83 Hz,  $^4J$  = 1.21 Hz, 1H, 5''-H), 6.95 (s, 1H, 3'-H), 6.28 (s, 1H, 3''-H), 2.98 – 2.94 (m, 4H, 3-H/5-H), 2.09 – 2.05 (m, 2H, 4-H), 1.42 (s, 9H, 9-H), 1.34 (s, 9H, 11-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.61 (s, C-2''), 158.22 (s, C-2'), 154.76 (s, C-7a''), 138.89 (s, C-7a'), 138.58 (s, C-6'), 137.15 (s, C-1), 136.99 (s, C-2), 134.01 (s, C-3a' und C-6''), 127.34 (s, C-3a''), 125.02 (d, C-5'), 123.24 (d, C-5''), 122.23 (d, C-4'), 121.33 (d, C-7'), 119.58 (d, C-4''), 117.54 (d, C-3'), 110.31 (d, C-7''), 98.87 (d, C-3''), 39.61 (t, C-3/5), 34.94 (s, C-8), 32.97 (s, C-10), 32.14 (q, C-9), 28.83 (q, C-11), 21.99 (t, C-4).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 428 (7) [ $\text{M}^+$ ], 412 (88) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 397 (51) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ ], 57 (100).

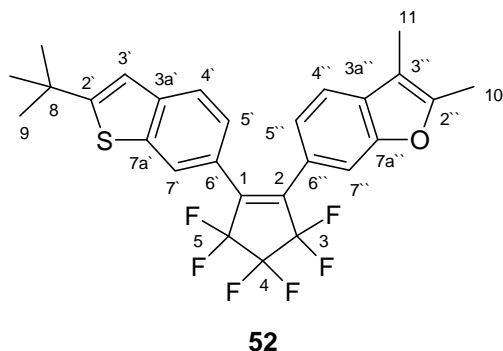
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3022 (w, C-H, arom.), 2964 (s, CH-Valenz, aliph.), 1569 (m, C=C, arom.), 1617 (m, C=C), 1364 (m, *tert*-Butyl).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 210 (4.54), 234 (4.44, sh), 304 (4.19).

**$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{OS}$**  (M = 428.64): Ber. C 81.26 H 7.52

Gef. C 79.85 H 7.32

10.5.15. 1-(2'-*tert*-Butylbenzo[*b*]thien-6'-yl),2-(2',3'-methylbenzo[*b*]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten  
(52)



AAV 7:

Einwaage: 4.00 g (8.145 mmol, roh) Diketon **123**

1.34 mL (2.32 g, 12.22 mmol)  $\text{TiCl}_4$

1.6 g (24.44 mmol) Zn

THF

Man erhält 3.5 mg Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 130 mg (0.256 mmol, 3 %), gelbes Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.86 (s, 1H, 7'-H), 7.55 (d,  $^3J$  = 8.31 Hz, 1H, 4'-H), 7.43 (s, 1H, 7''-H), 7.30 (d,  $^3J$  = Hz, 1H, 4''-H), 7.18 (dd,  $^3J$  = 8.31 Hz,  $^4J$  = 1.49 Hz, 1H, 5'-H), 7.15 (dd,  $^3J$  = 8.54 Hz,  $^4J$  = 1.35 Hz, 1H, 5''-H), 7.01 (s, 1H, 3'-H), 2.36 (s, 9H, 10-H), 2.11 (s, 9H, 11-H), 1.44 (s, 9H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.44 (s, C-2'), 153.47 (s, C-7a'), 153.15 (s, C-2''), 141.23 (s, C-3a'), 139.16 (s, C-7a''), 132.37 (s, C-3a''), 125.21 (d, C-5'), 123.53 (d, C-5''), 123.17 (d, C-4'), 123.06 (d, C-7'), 122.34 (s, C-6''), 118.92 (d, C-4''), 117.66 (d, C-3'), 111.51 (d, C-7''), 110.13 (s, C-3''), 35.15 (s, C-8), 32.08 (q, C-9), 11.93 (q, C-10), 7.77 (q, C-11).

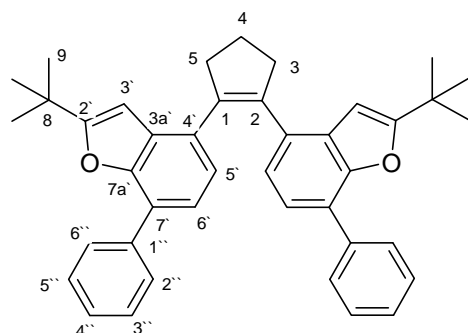
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 508 (86) [ $\text{M}^+$ ], 493 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 451 (25) [ $\text{M}^+ - \text{iso-Propyl}$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w, C-H, aromat.), 2966 (m, CH-Valenz, aliphat.), 1612 (m, C=C), 1366 (m, *tert*-Butyl), 1214 (m, C-F), 1191 (s, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 226 (4.52), 326 (4.23), 292 (4.18).

**$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{OS}$**  (M = 508.53): Ber. C 63.77 H 4.36

Gef. C 64.08 H 4.63

10.5.16. 1,2-Bis(2'-*tert*-butyl-7'-phenyl-benzo[*b*]furan-4'-yl)cyclopenten (**50**)**50**AAV 7:

Einwaage: 0.5 g (0.84 mmol) Diketon **49**

0.14 mL (230 mg, 1.26 mmol)  $\text{TiCl}_4$

165 mg (2.52 mmol) Zn

THF

Man erhält 430 mg Rohprodukt, welches man über SC (Cyclohexan, Ethylacetat 100 : 1) reinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert: 250 mg (0.44 mmol, 52 %), farbloser Feststoff, Smp: 172 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.81 (d,  $^3J$  = 7.86 Hz, 4H, 2''/6''-H), 7.44 (t,  $^3J$  = 7.55 Hz, 4H, 3''/5''-H), 7.33 (t,  $^3J$  = 7.59 Hz, 2H, 4''-H), 7.31 (d,  $^3J$  = 7.80 Hz, 2H, 6''-H), 7.20 (d,  $^3J$  = 7.84 Hz, 2H, 5''-H), 5.60 (s, 2H, 3'-H), 3.15 (t,  $^3J$  = 7.52 Hz, 4H, 3/5-H), 2.23 (t,  $^3J$  = 7.63 Hz, 2H, 4-H), 1.04 (s, 18H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.12 (s, C-2'), 151.44 (s, C-7a'), 137.46 (s, C-1/2), 136.84 (s, C-1''), 131.24 (s, C-4'), 128.40 (d, C-2''/6'' und C-3''/5''), 128.37 (d, C-2''/6'' und C-3''/5''), 127.76 (s, C-3a'), 127.08 (d, C-4''), 122.94 (s, C-7'), 122.43 (d, C-6'), 122.13 (d, C-5'), 99.35 (d, C-3'), 39.03 (t, C-3/5), 32.58 (s, C-8), 28.49 (q, C-9), 23.02 (t, C-4).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 564 (100) [ $\text{M}^+$ ].

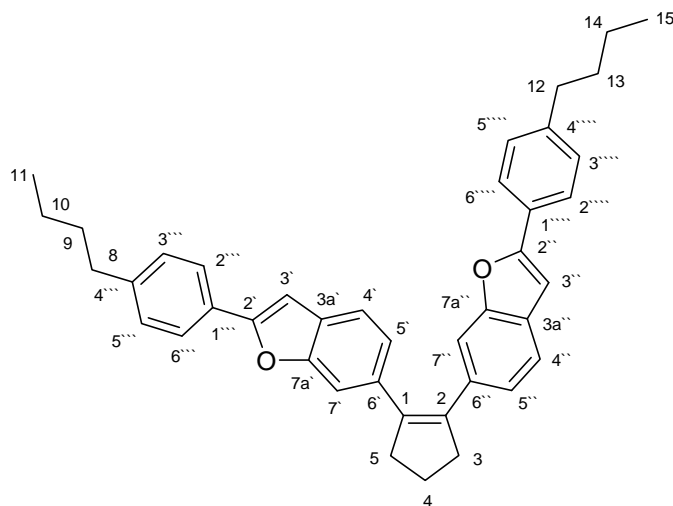
**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3027  $\text{cm}^{-1}$  (w, C-H, aromat.), 2965 (s, CH-Valenz, aliph.), 1581 (w, C=C, aromat.), 1364 (m, *tert*-Butyl), 1203 (m, C-F), 1175 (s, C-F).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 204 (4.68), 254 (4.61), 288 (4.57).

**C<sub>41</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>** (M = 564.77): Ber. C 87.20 H 7.14

Gef. C 85.93 H 7.17

10.5.17. 1,2-Bis(2'-[4''-*n*-butylphenyl]-benzo[*b*]furan-6'-yl)cyclopenten (**47**)



**47**

AAV 7:

Einwaage: 490 mg (0.821 mmol) Diketon **170**

0.14 mL (233 mg, 1.23 mmol) TiCl<sub>4</sub>

161 mg (2.46 mmol) Zn

THF

Man erhält 500 mg Rohprodukt, welches man über SC (CHCl<sub>3</sub>) reinigt: 370 mg (0.655 mmol, 80 %), farbloser Feststoff, Smp: 61 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.28 Hz, 2H, 2'''/6'''-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J = 8.08 Hz, 2H, 2''''/6''''-H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.04 Hz, 1H, 7'-H), 7.46 (s, 1H, 7''-H), 7.22 – 7.19 (m, 7H, 3'''/5'''-H und 3''''/5''''-H, 5''-H, 4''-H, 3''-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, 1H, 4'-H), 7.02 (t, <sup>3</sup>J = 7.10 Hz, 1H, 5'-H), 6.80 (s, 1H, 3''-H), 3.13 (m, 2H, 3 oder 5-H), 2.80 (m, 2H, 3 oder 5-H), 2.62 (m, 4H, 8/12-H), 2.16 (t, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 2H, 4-H), 1.60 (m, 4H, 9/13-H), 1.35 (m, 4H, 10/14-H), 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 6H, 11/15-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.45 (s, C-2''), 154.81 (s, C-7a''), 154.19 (s, C-7a'), 150.86 (s, C-2'), 143.48 (s, C-4'''), 143.21 (s, C-4'''), 140.40 (s, C-3a''), 129.26 (s, C-3a'), 128.76 (d, C-3'''/5''' oder C-3''''/5'''), 128.68 (d, C-3'''/5''' oder C-3''''/5'''), 125.99 (d, C-2'''/6'''), 124.75 (d, C-2''''/6''''), 124.23 (d, C-4'' oder C-5'' oder C-3'), 122.55 (d, C-5'), 122.43 (d, C-4'' oder C-5'' oder C-3'), 120.43 (d, C-4'), 119.87 (d, C-4'' oder C-5'' oder C-3'), 110.95 (d, C-7'), 109.35 (d, C-7''),

100.48 (d, C-3''), 38.63 (t, C-3 oder 5), 37.32 (t, C-3 oder 5), 35.49 (t, C-8/12), 33.46 (t, C-9/13), 22.90 (t, C-4), 22.35 (t, C-10/14), 13.93 (q, C-11/15).

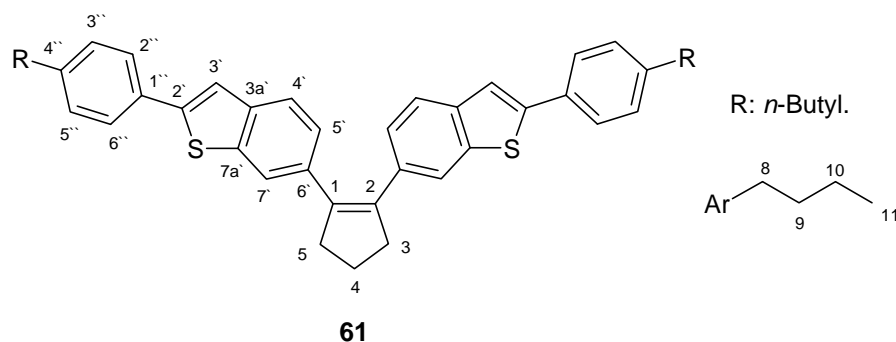
**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 564 (100) [ $M^+$ ], 508 (38) [ $M^+ - n\text{-Butyl}$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3027 (w, C-H, arom.), 2954 (s, CH-Valenz, aliph.), 1503 (s, C=C, arom.).

**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 210 (4.80), 318 (4.65), 326 (4.65).

**C<sub>41</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>** (M = 564.77): Ber. C 87.20 H 7.14  
Gef. C 86.98 H 7.12

10.5.18. 1,2-Bis(2'-[4''-*n*-butylphenyl]-benzo[*b*]thien-6'-yl)cyclopenten (**61**)



AAV 7:

Einwaage: 300 mg (0.48 mmol) Diketon **171**

0.079 mL (134 mg, 0.716 mmol)  $\text{TiCl}_4$

93.5 mg (1.43 mmol) Zn

THF

Man erhält 300 mg Rohprodukt, welches man über SC (Pentan) reinigt: 130 mg (0.218 mmol, 45 %), gelber Feststoff, Smp: 158 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.70 (s, 2H, 7'-H), 7.58 (d,  $^3J$  = 7.99 Hz, 4H, 2''/6''-H), 7.53 (d,  $^3J$  = 8.32 Hz, 2H, 4-H), 7.42 (s, 2H, 3'-H), 7.21 (d,  $^3J$  = 8.37 Hz, 4H, 3''/5''-H), 7.17 (dd,  $^3J$  = 8.39 Hz,  $^4J$  = 1.55 Hz, 2H, 5'-H), 3.00 (t,  $^3J$  = 7.34 Hz, 4H, 3/5-H), 2.63 (m, 4H, 8-H), 2.11 (t,  $^3J$  = 7.91 Hz, 2H, 4-H), 1.62 (m, 4H, 9-H), 1.38 (m, 4H, 10-H), 0.94 (t,  $^3J$  = 7.59 Hz, 6H, 11-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 144.43 (s, C-1''), 143.21 (s, C-4''), 139.45 (C-7a' oder C-3a'), 139.26 (C-7a' oder C-3a'), 137.48 (s, C-1/2), 134.61 (s, C-6'), 131.78 (s, C-2'), 128.96 (d, C-3''/5''),

126.27 (d, C-2''/6''), 125.41 (d, C-5'), 122.80 (d, C-4'), 121.47 (d, C-7'), 118.69 (d, C-3'), 39.34 (t, C-3/5), 35.38 (t, C-8), 33.51 (t, C-9), 22.35 (t, C-10), 22.10 (t, C-4), 13.95 (q, C-11).

**MS** (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 596 (100) [ $M^+$ ], 540 (22) [ $M^+ - n\text{-Butyl}$ ], 464 (33) [ $M^+ - 4\text{-}n\text{-Butylphenyl}$ ].

**FTIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3022 (w, C-H, aromat.), 2954 (m, CH-Valenz, aliphat.), 1525 (m, C=C, aromat.).

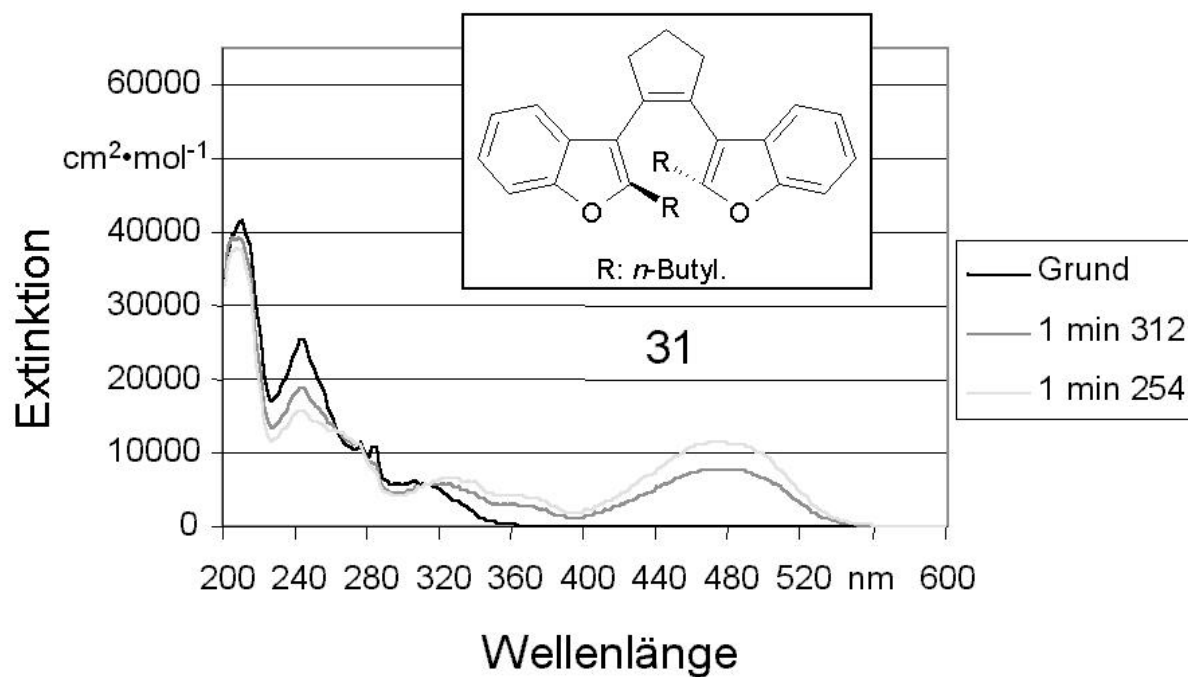
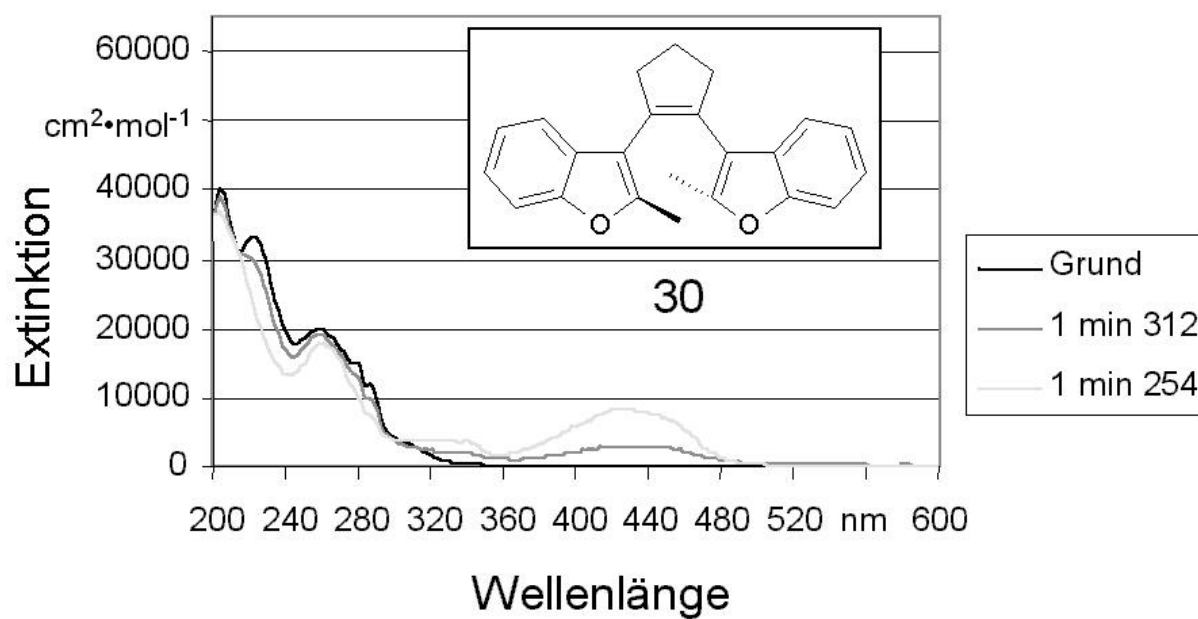
**UV/Vis** (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 236 (4.64), 318 (4.65).

**C<sub>41</sub>H<sub>40</sub>S<sub>2</sub>** (M = 596.90): Ber. C 82.50 H 6.75 S 10.74  
Gef. C 82.94 H 6.98 S 10.49

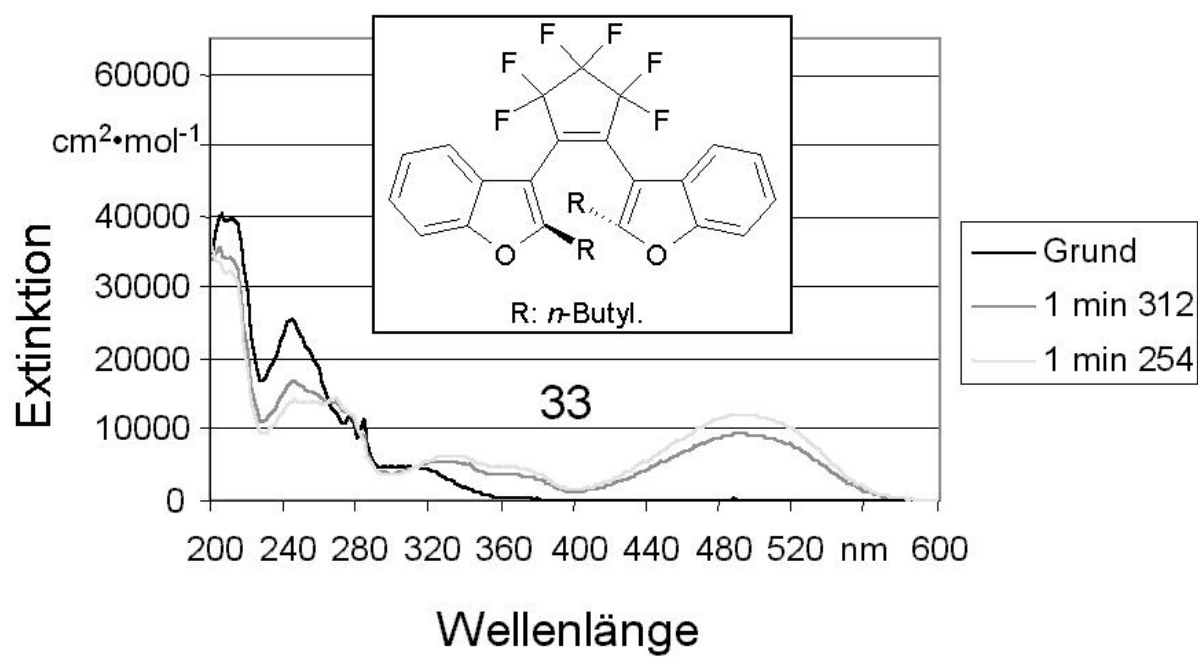
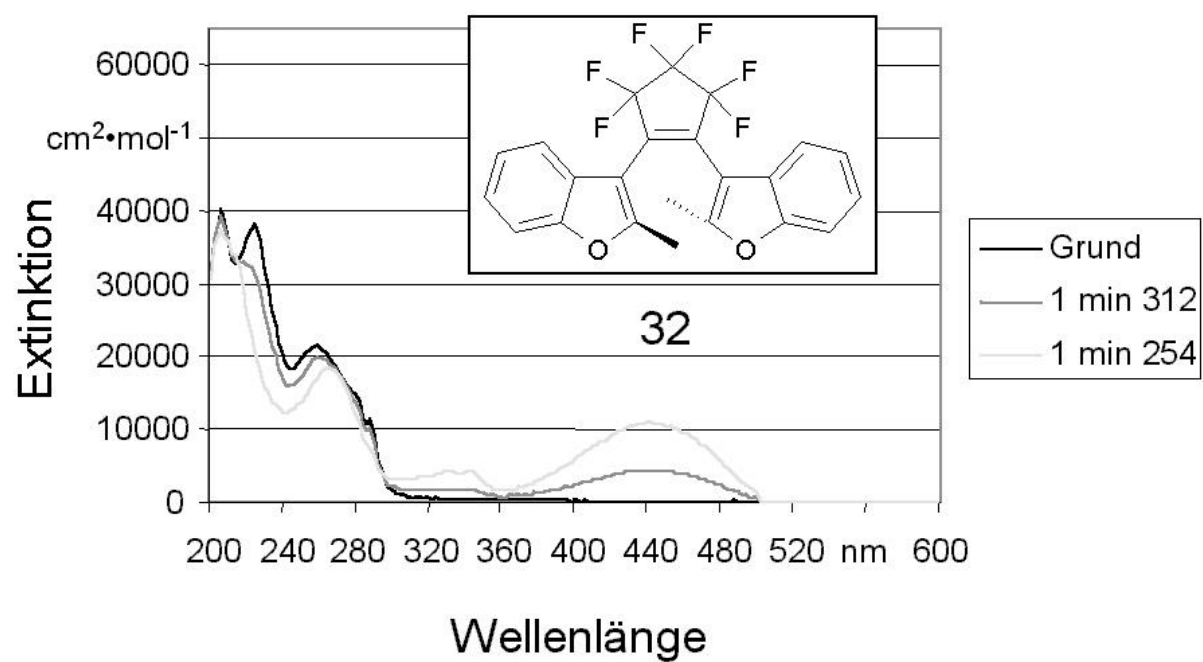
## 11. Anhang A: UV-Spektren in Cyclohexan

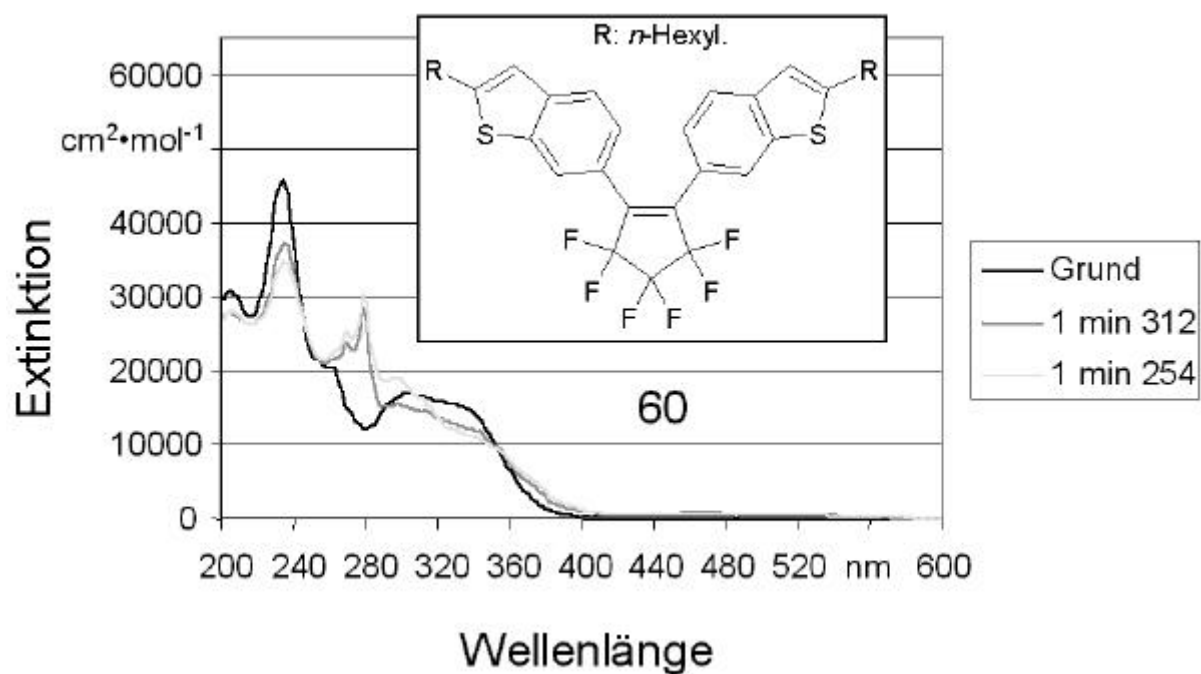
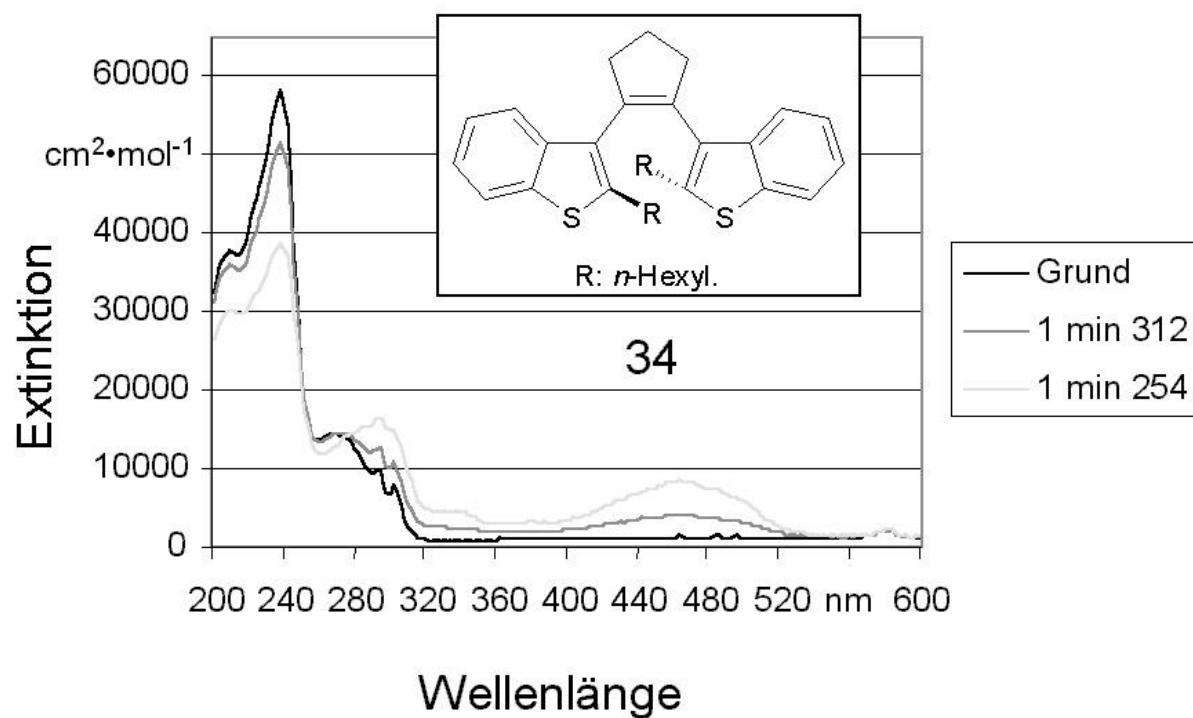
1,2-Bis(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)cyclopenten ( <b>30</b> ).....	144
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)cyclopenten ( <b>31</b> ).....	144
1,2-Bis(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>32</b> ).....	145
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>33</b> ).....	145
1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-3'-yl)cyclopenten ( <b>34</b> ).....	146
1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>60</b> ).....	146
1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>57</b> ).....	147
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>43</b> ).....	147
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>51</b> ).....	148
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>59</b> ).....	148
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>52</b> )..	149
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>58</b> ).....	149
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>53</b> ).....	150
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>61</b> ).....	150
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>47</b> ).....	151
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl-7'-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan-4'-yl)cyclopenten ( <b>50</b> ).....	151

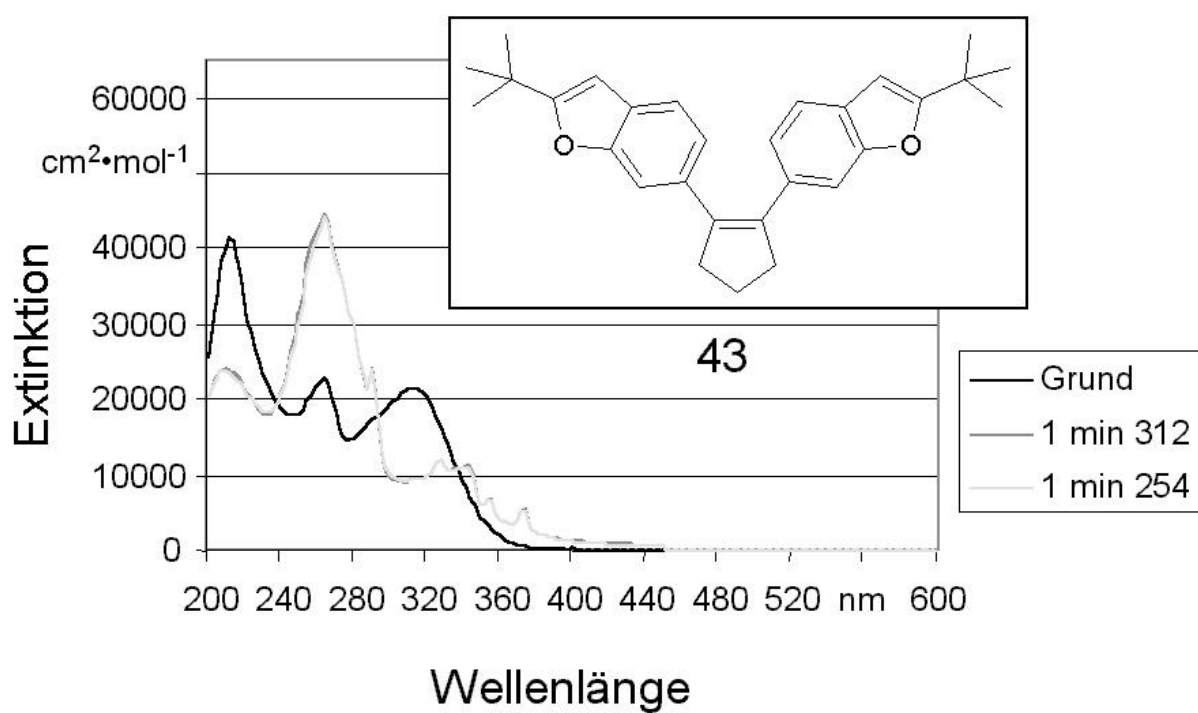
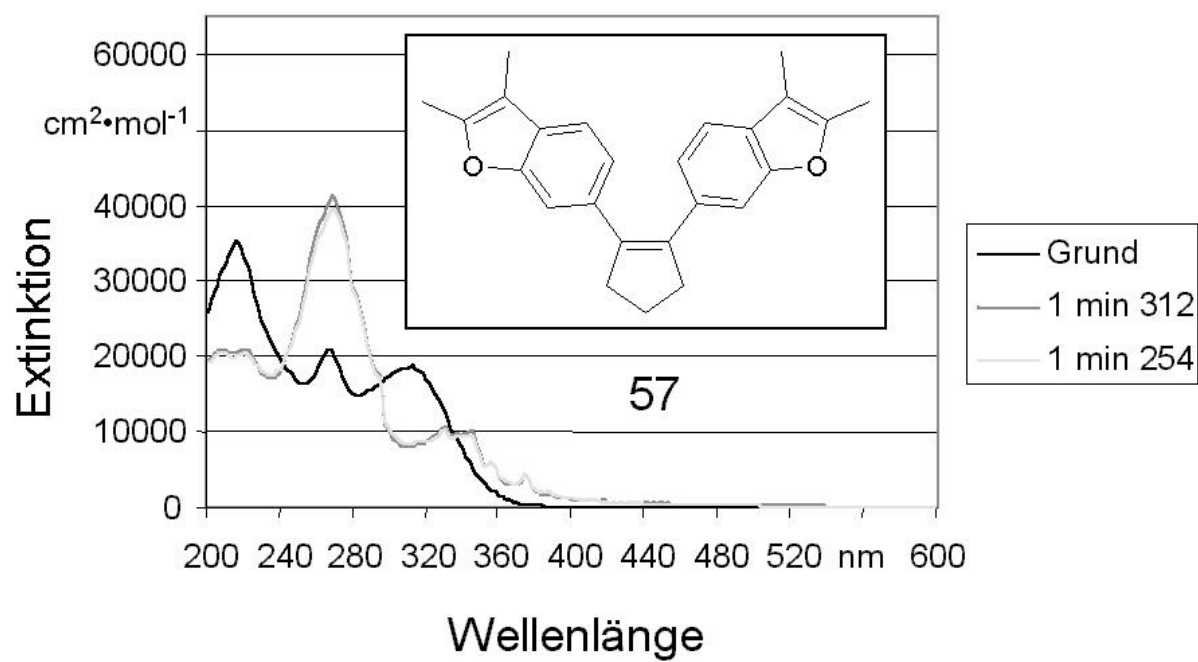
Kürzel im Spektrum:	Absorption:
"Grund"	ohne Bestrahlung
"1 min 312"	nach 1 minütiger Bestrahlung bei 312 nm
"1 min 254"	nach 1 minütiger Bestrahlung bei 254 nm

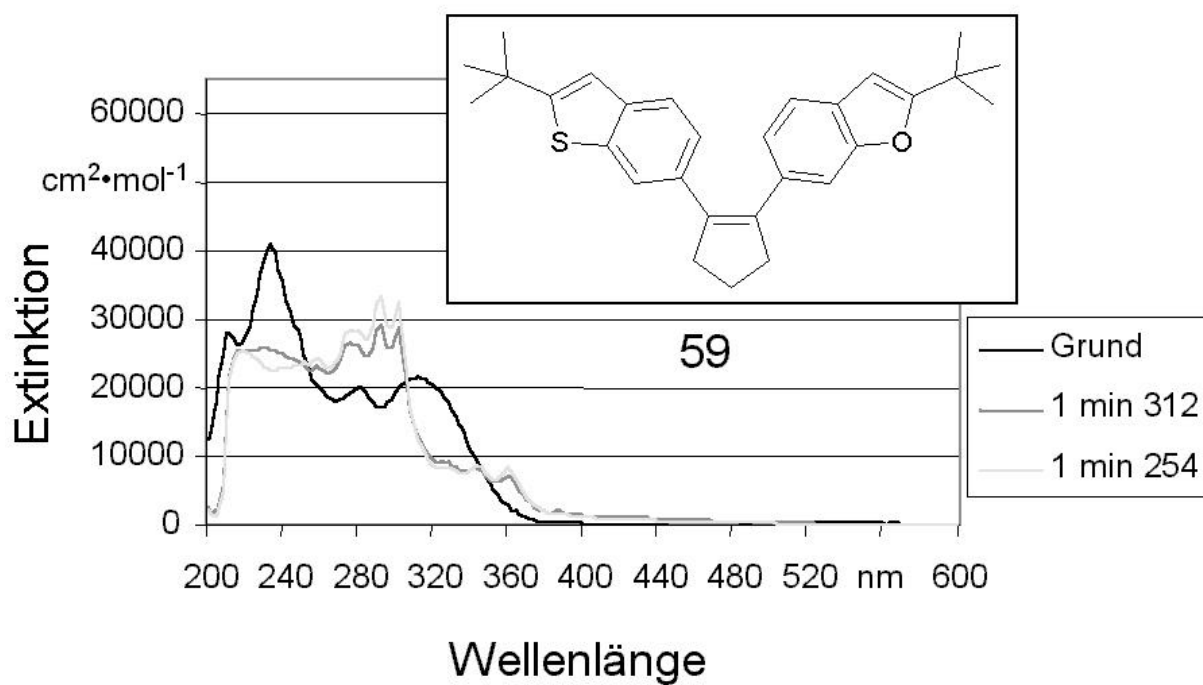
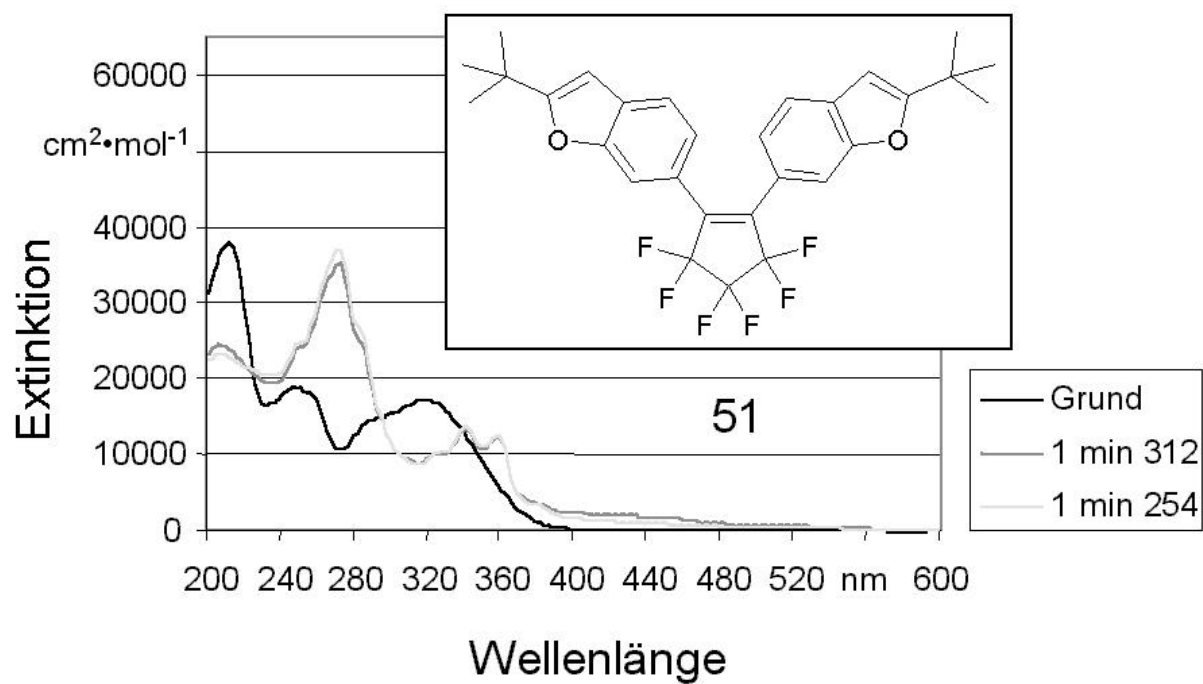


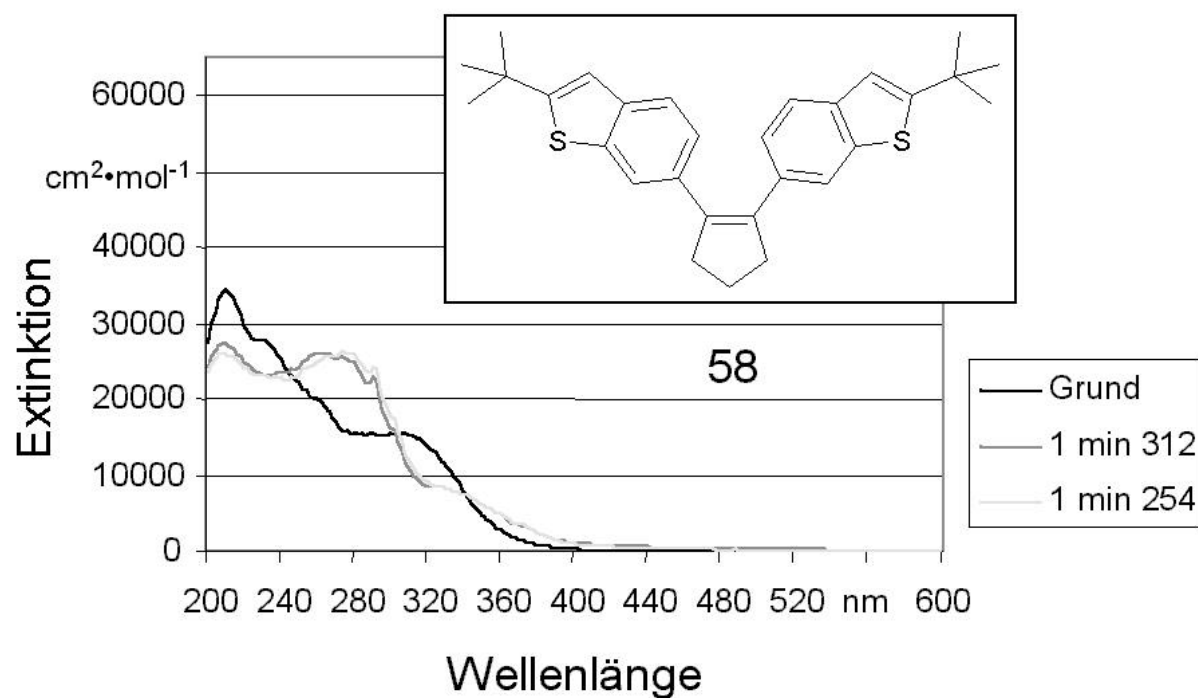
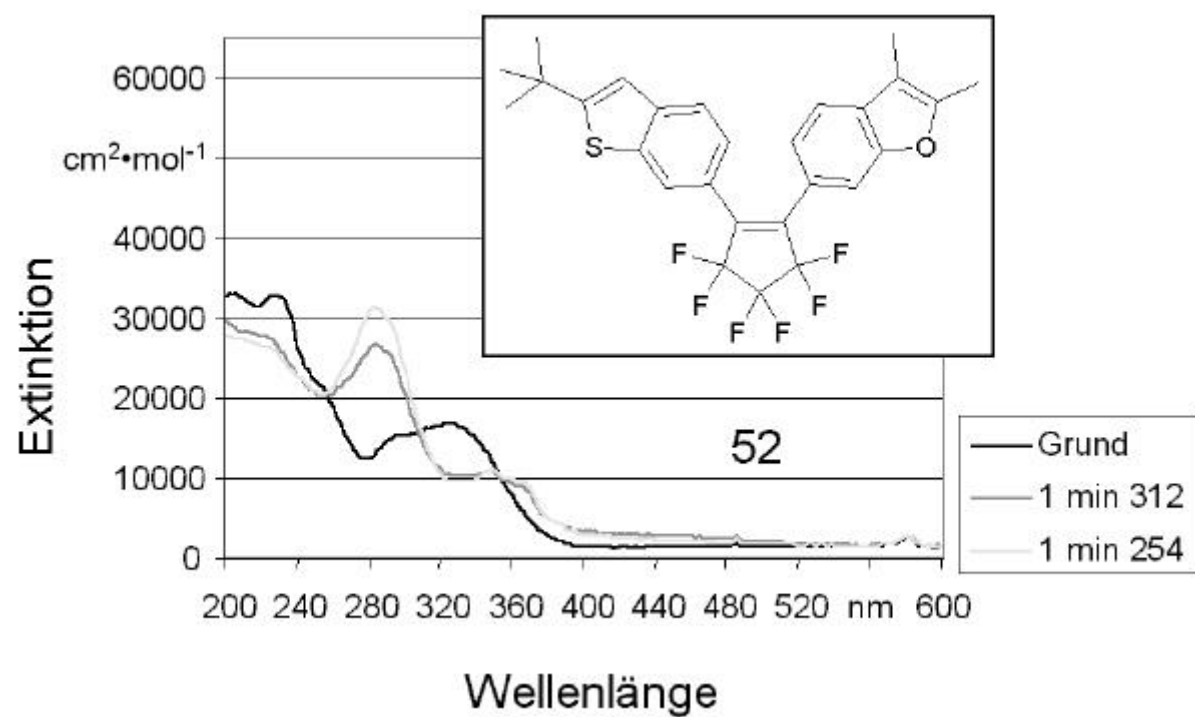


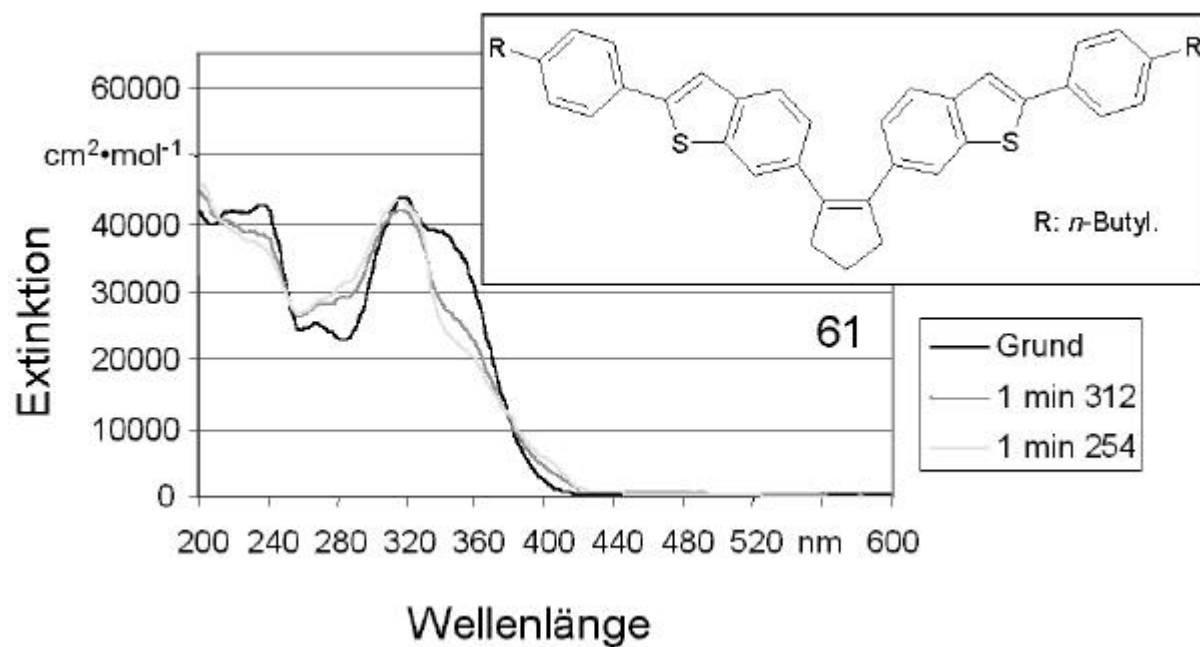
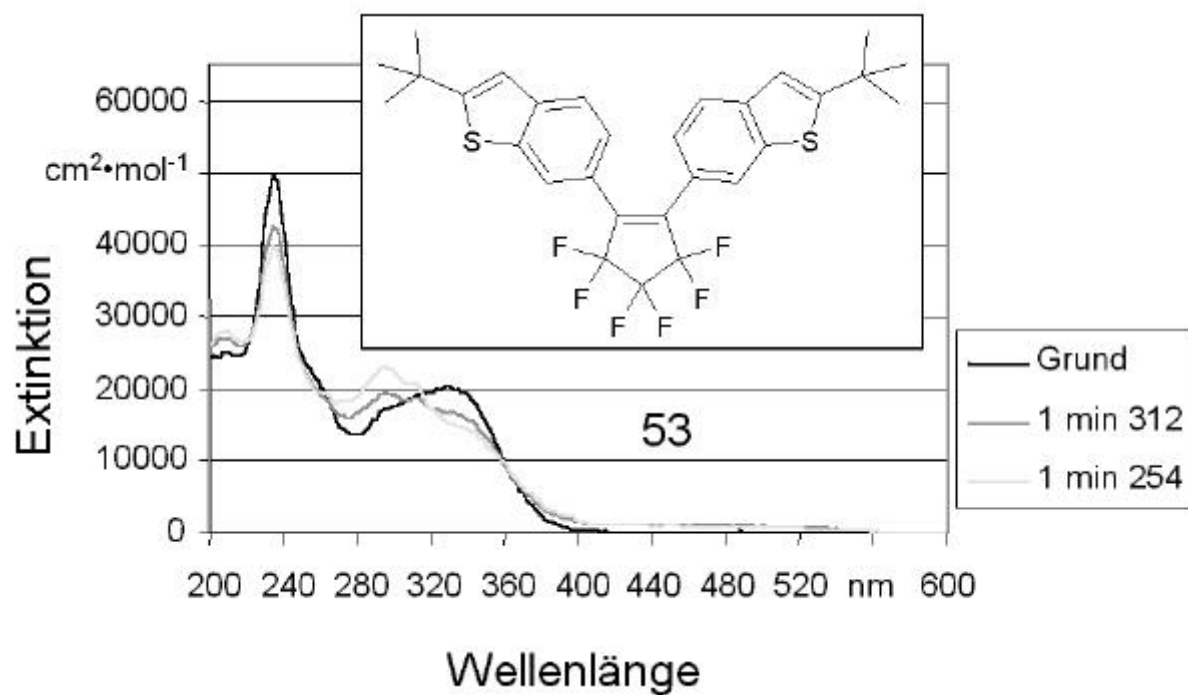


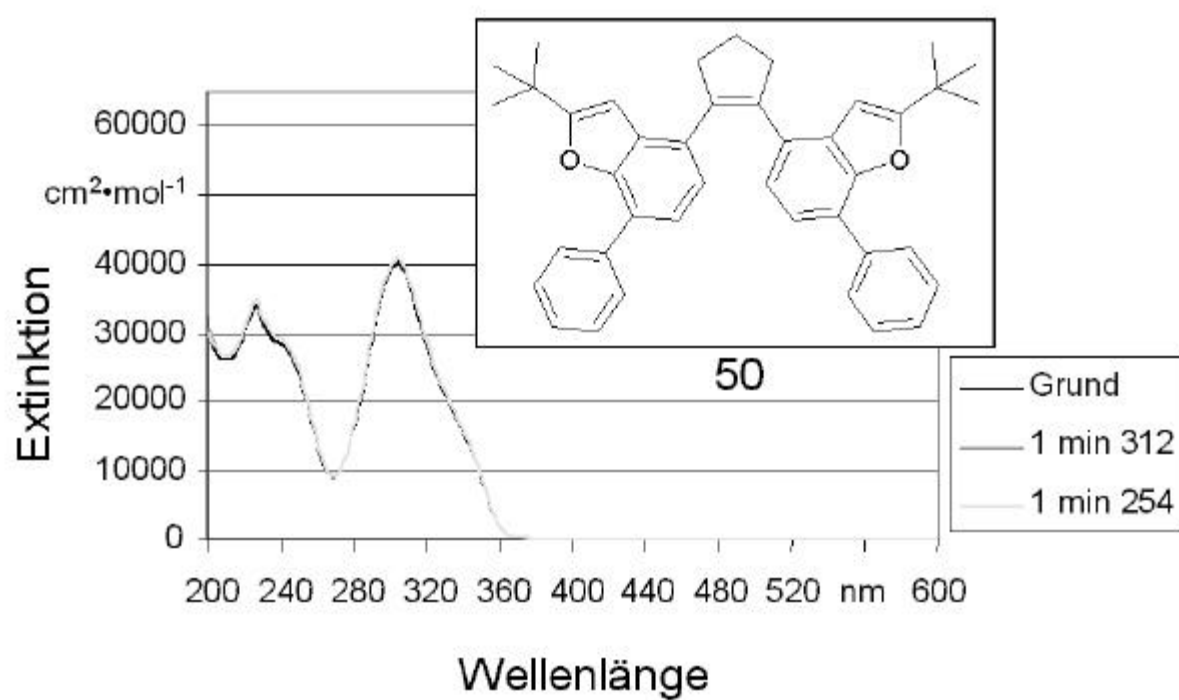
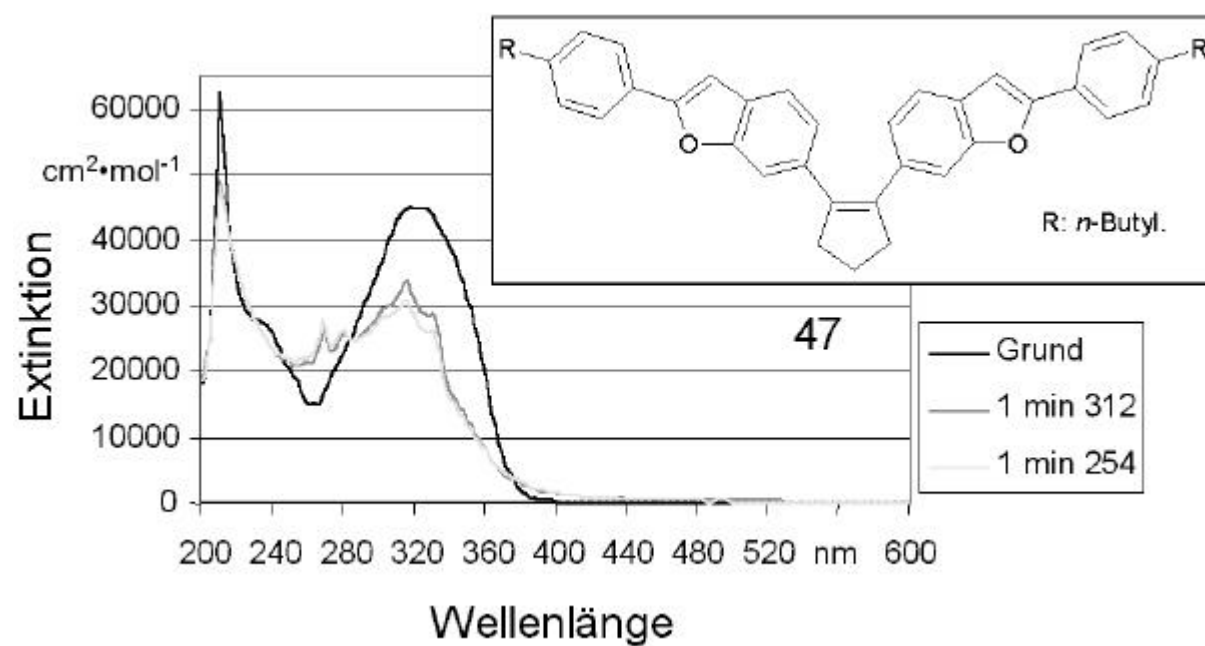










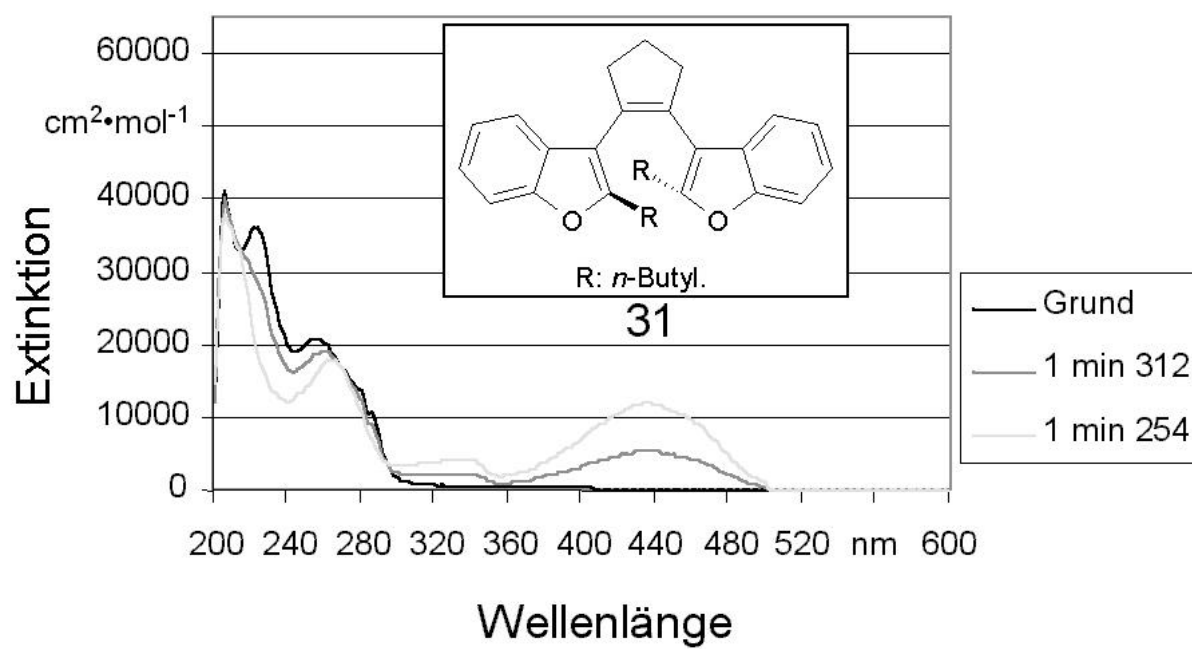
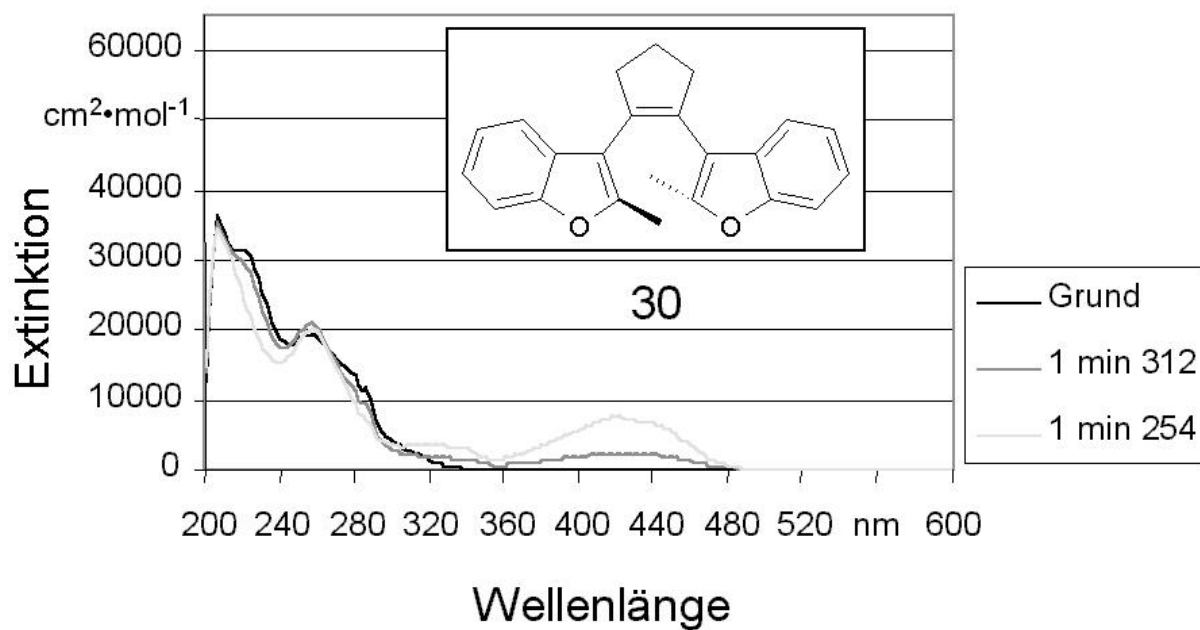


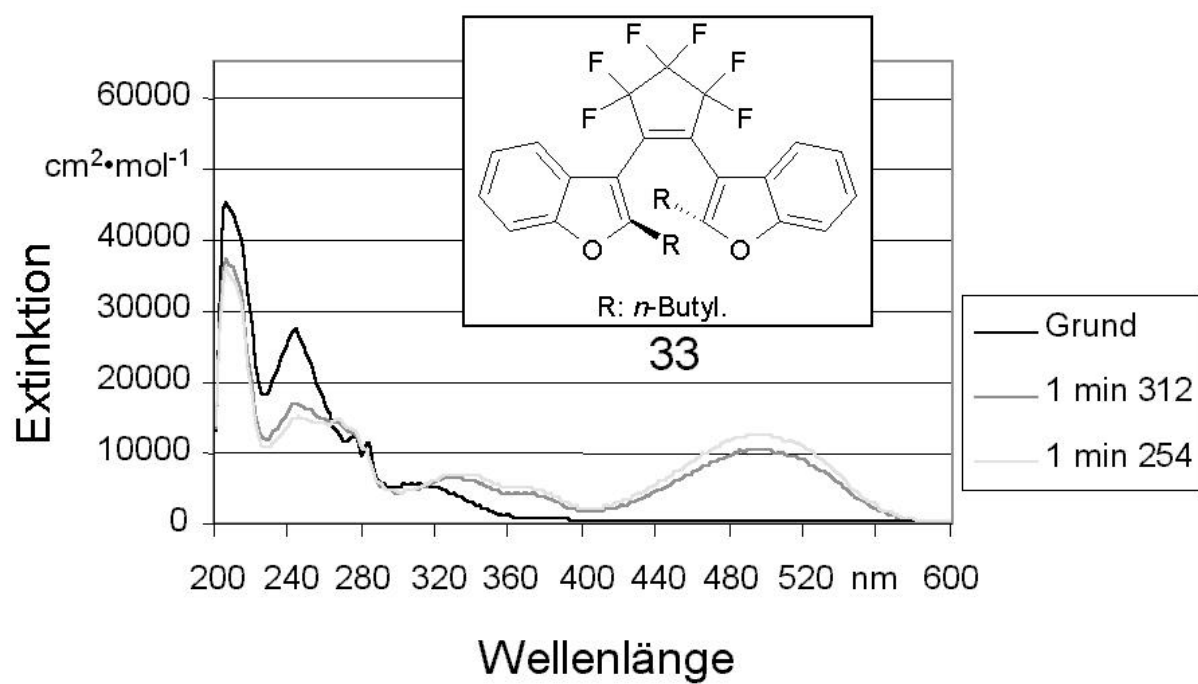
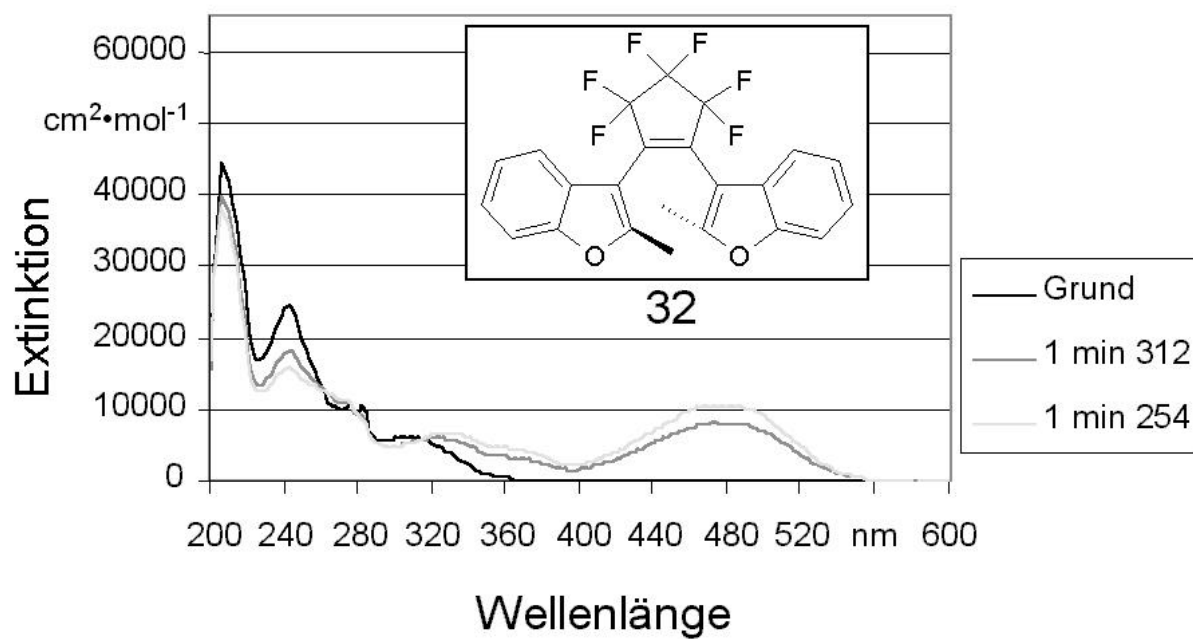
## 12. Anhang B: UV-Spektren in Methanol

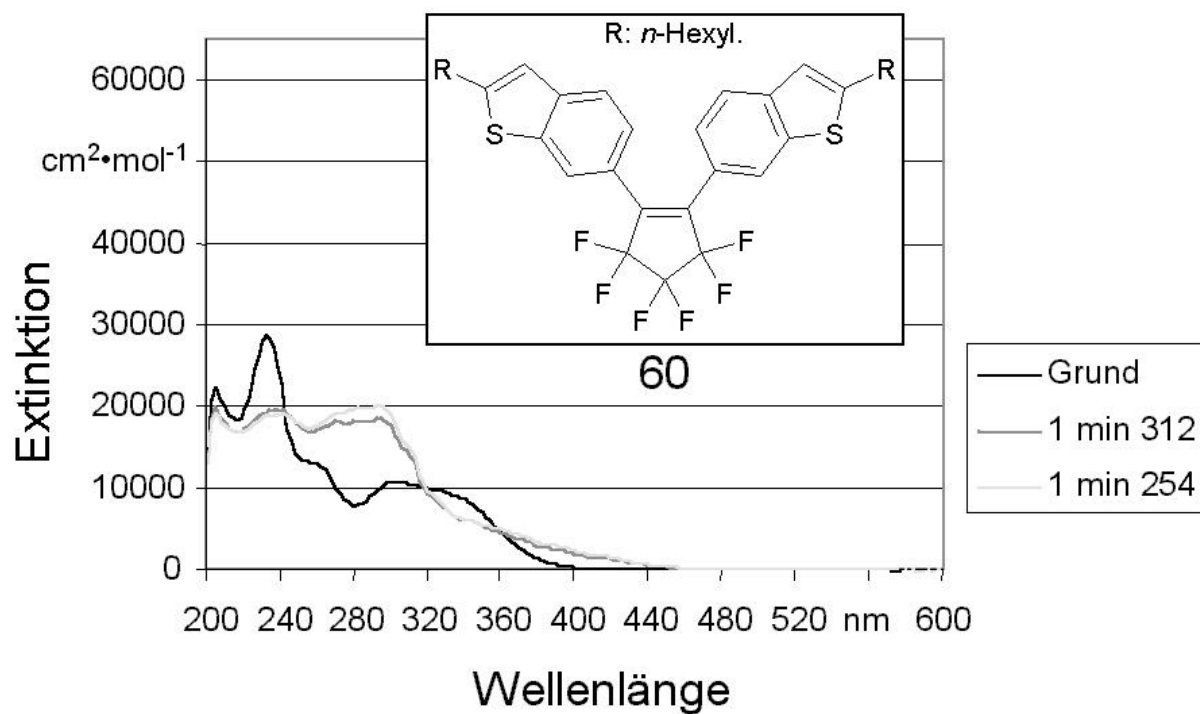
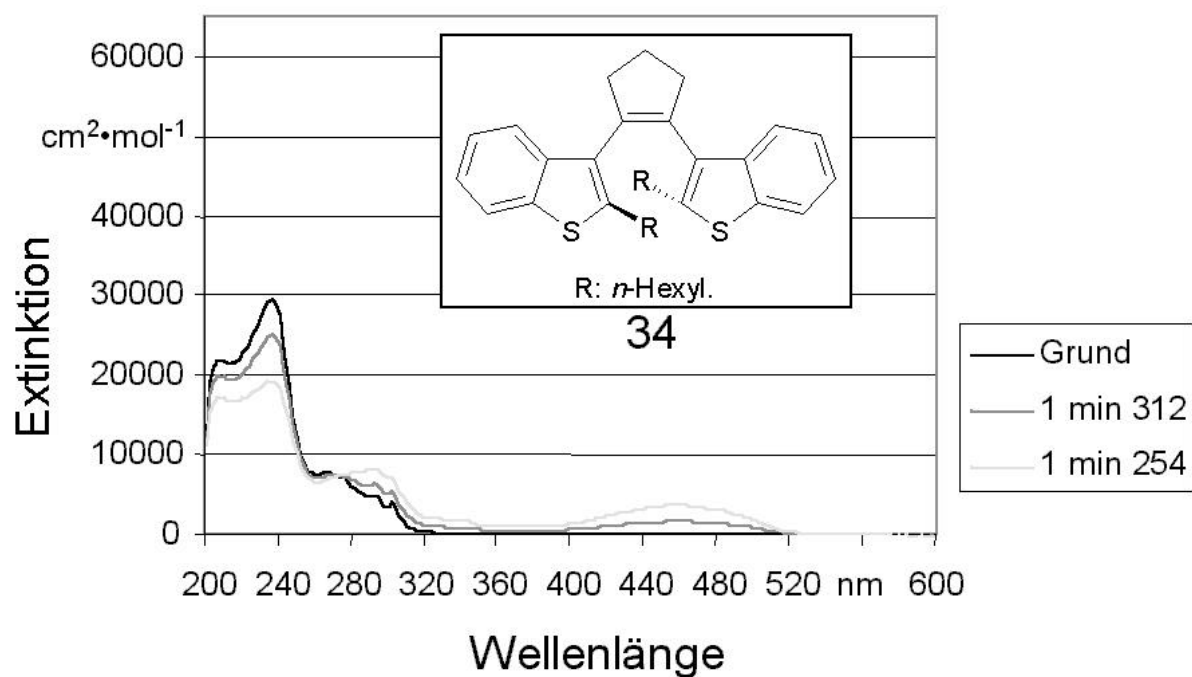
1,2-Bis(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)cyclopenten ( <b>30</b> ).....	153
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)cyclopenten ( <b>31</b> ).....	153
1,2-Bis(2'-methylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>32</b> ).....	154
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-3'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>33</b> ).....	154
1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-3'-yl)cyclopenten ( <b>34</b> ).....	155
1,2-Bis(2'- <i>n</i> -hexylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>60</b> ).....	155
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>43</b> ).....	156
1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>57</b> ).....	156
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>51</b> ).....	157
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>59</b> ).....	157
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>52</b> )..	158
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>53</b> ).....	158
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>58</b> ).....	159
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>61</b> ).....	159
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>47</b> ).....	160
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butyl-7'-phenyl-benzo[ <i>b</i> ]furan-4'-yl)cyclopenten ( <b>50</b> ).....	160

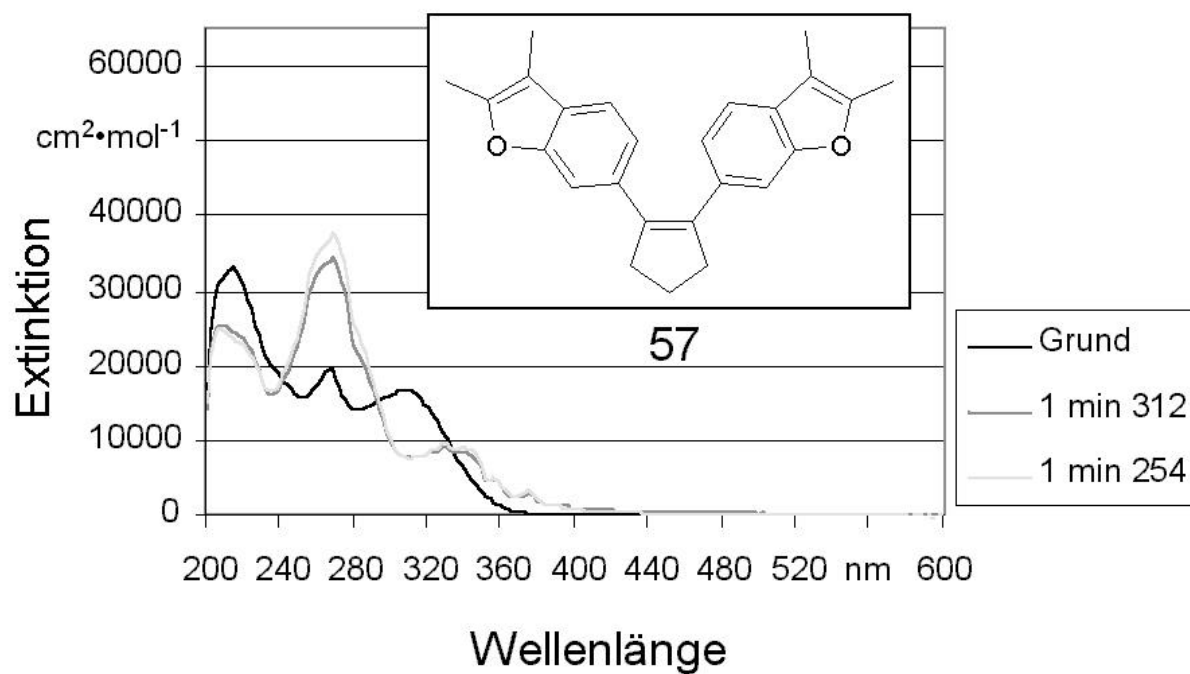
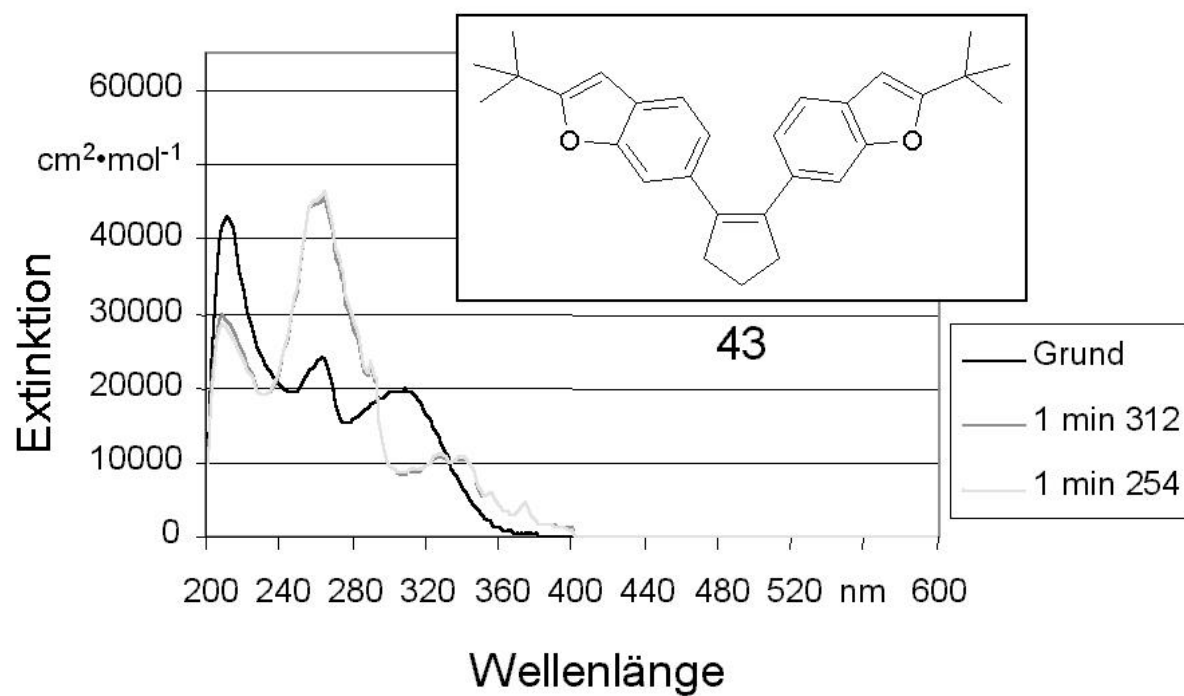
Kürzel im Spektrum:	Absorption:
"Grund"	ohne Bestrahlung
"1 min 312"	nach 1 minütiger Bestrahlung bei 312 nm
"1 min 254"	nach 1 minütiger Bestrahlung bei 254 nm

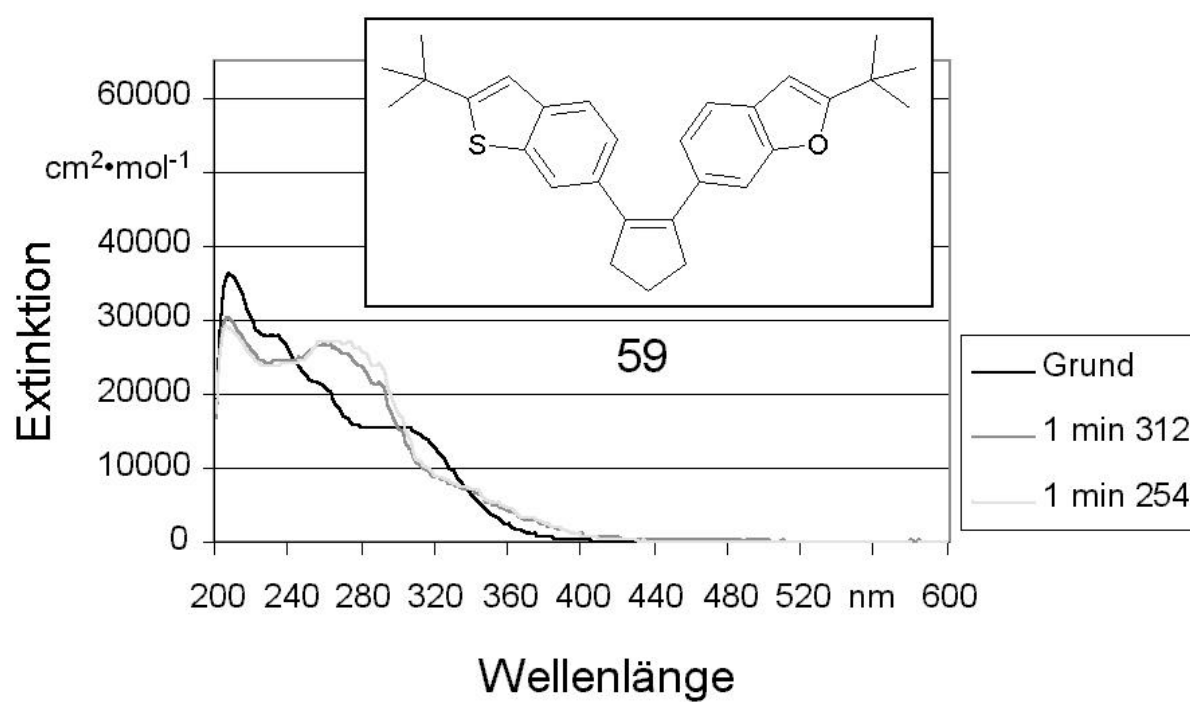
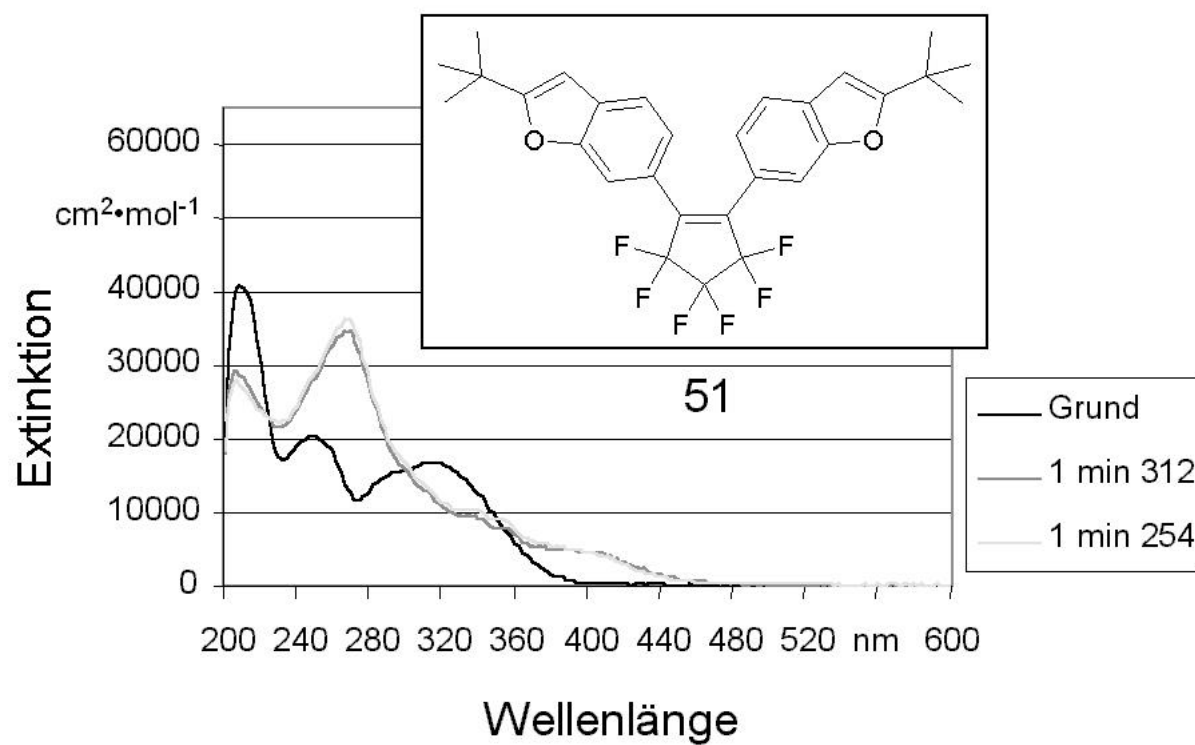


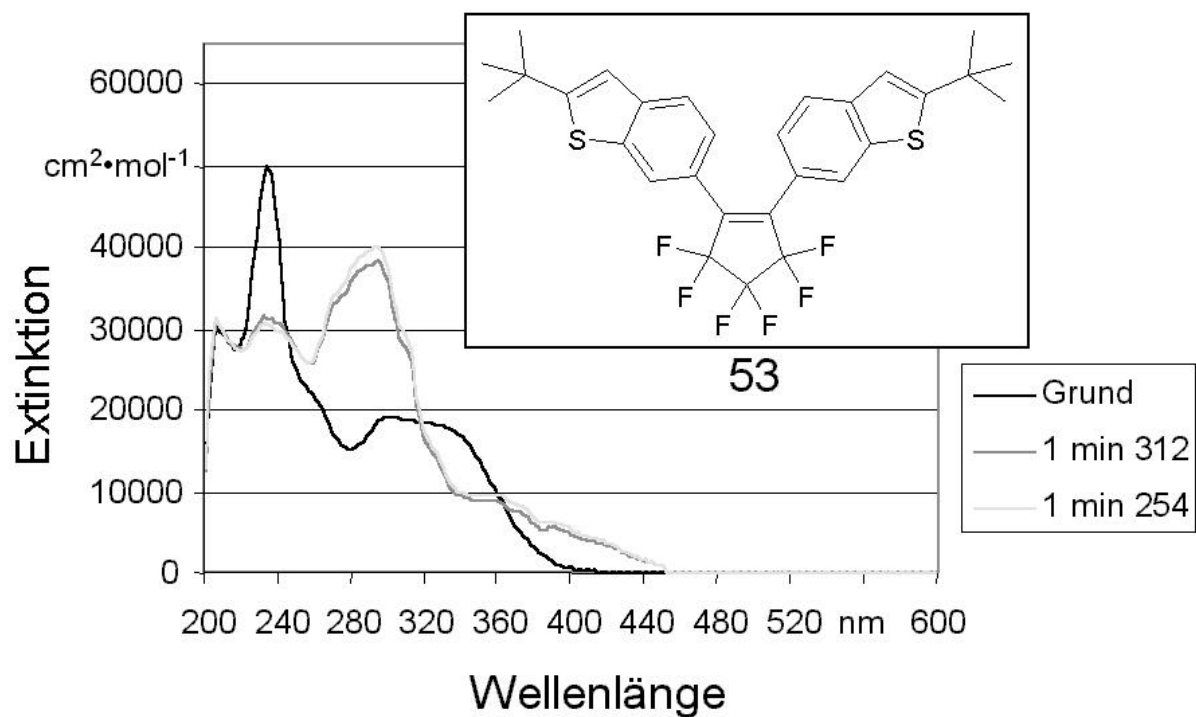
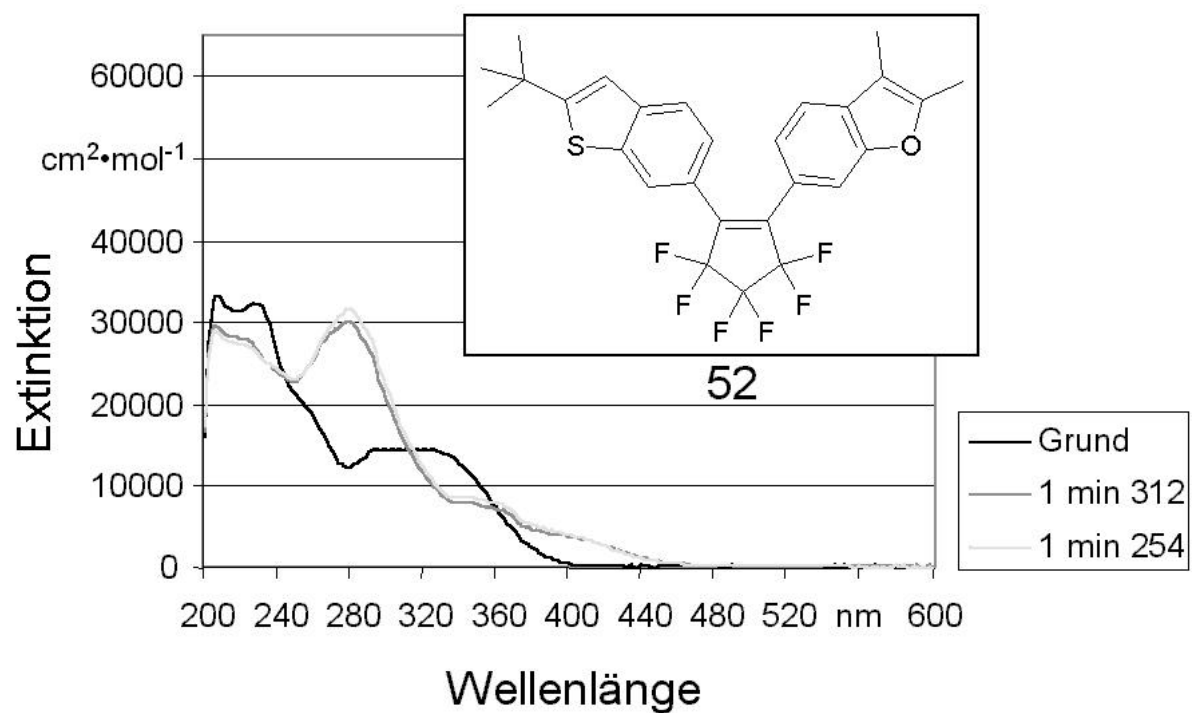


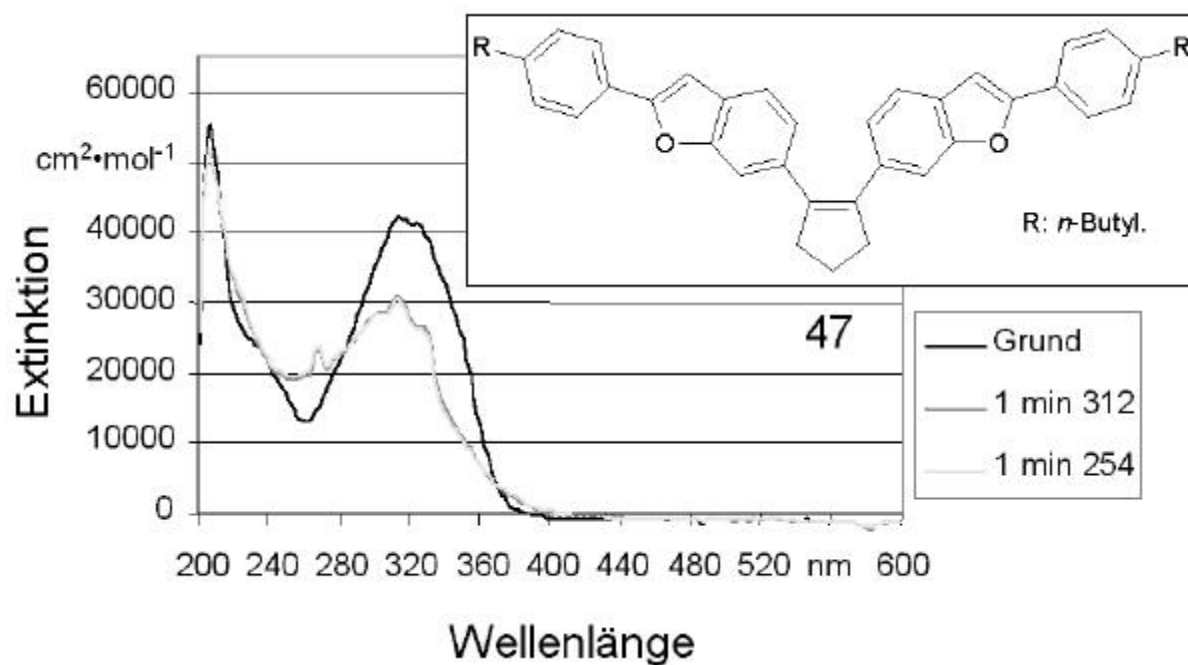
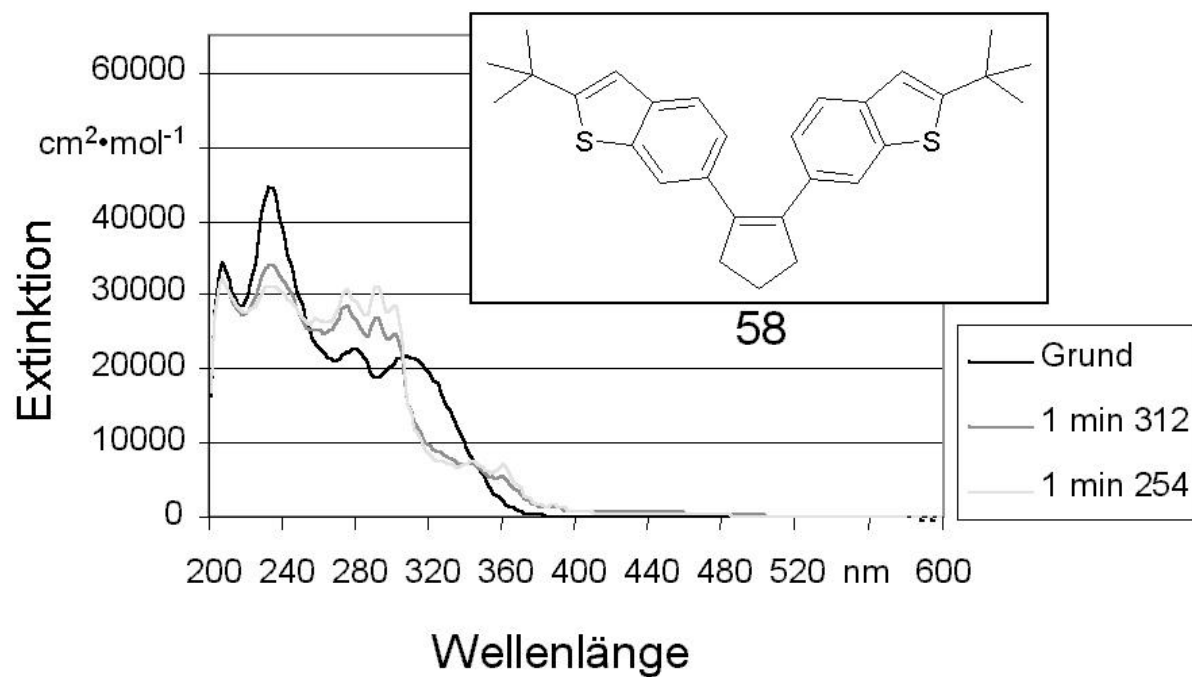


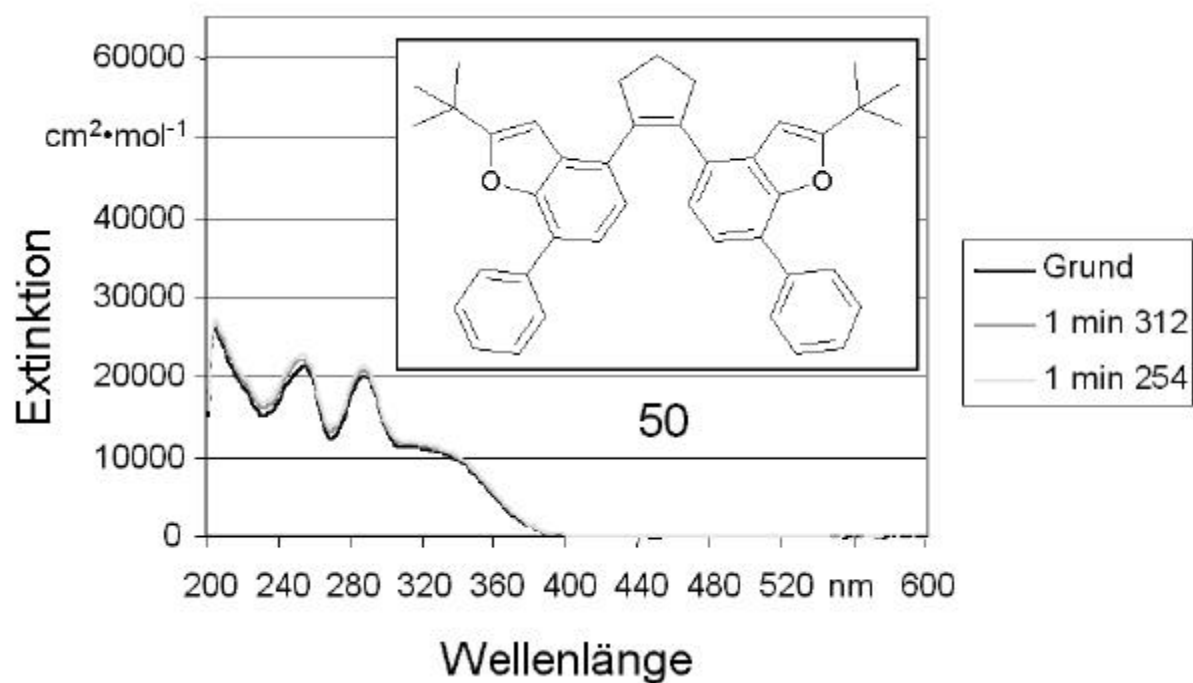
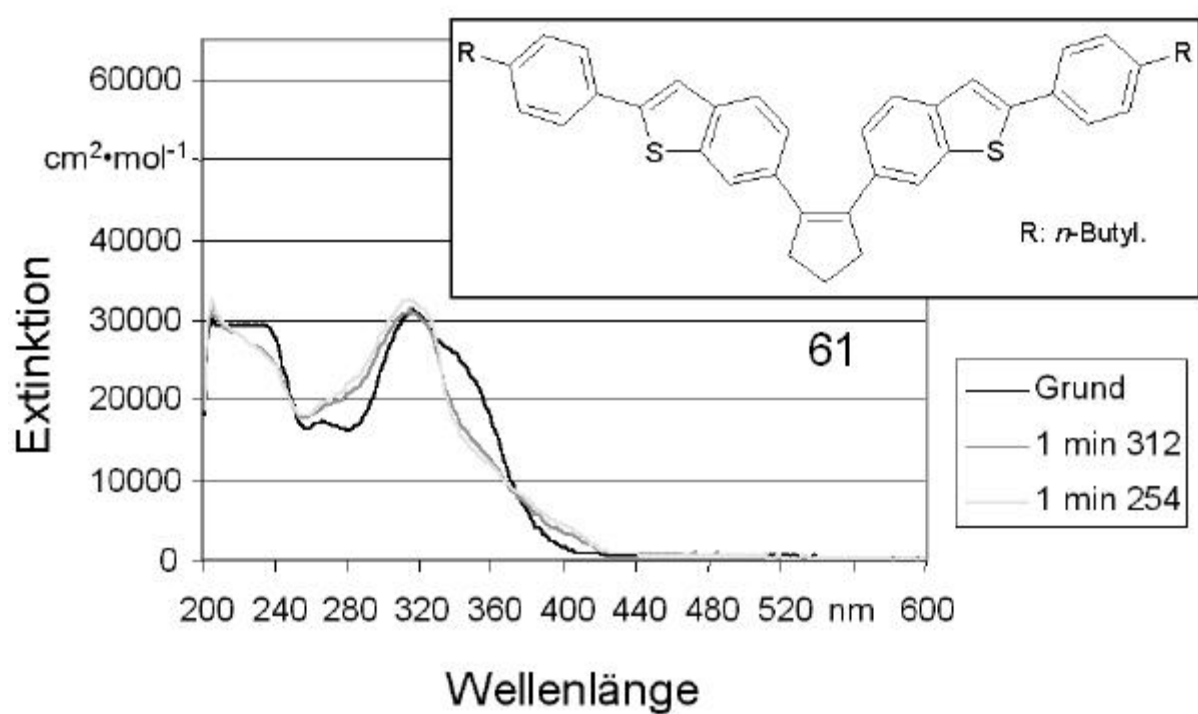










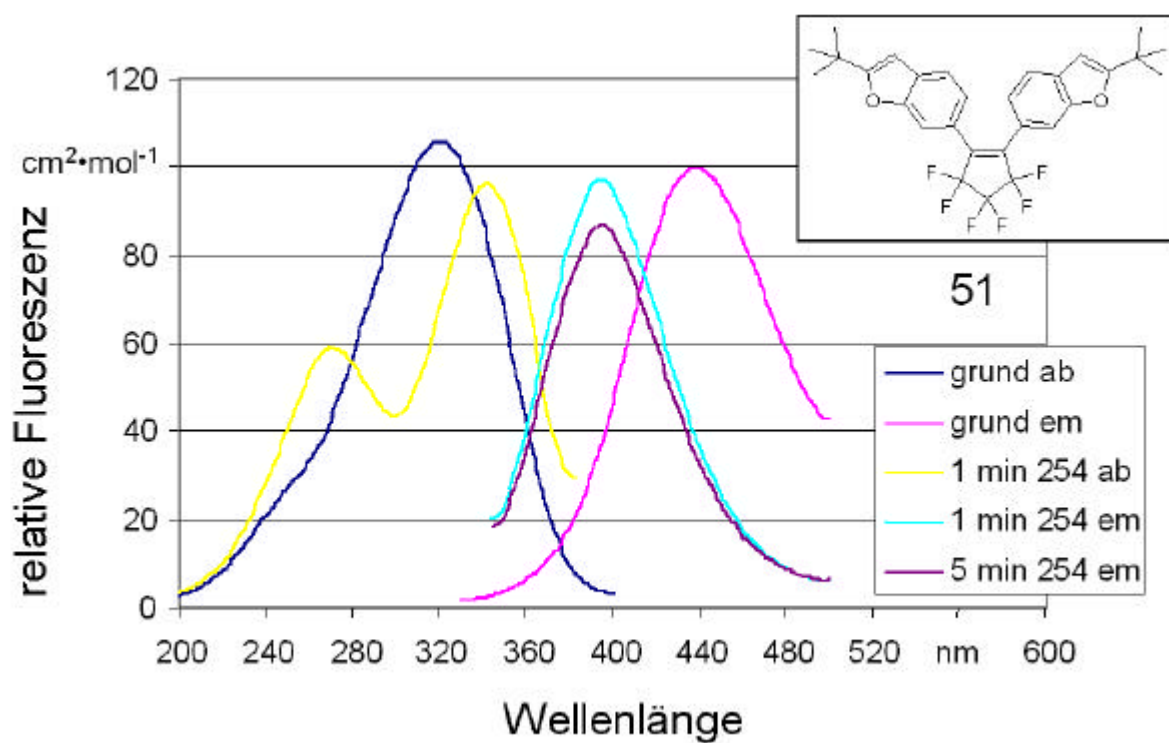
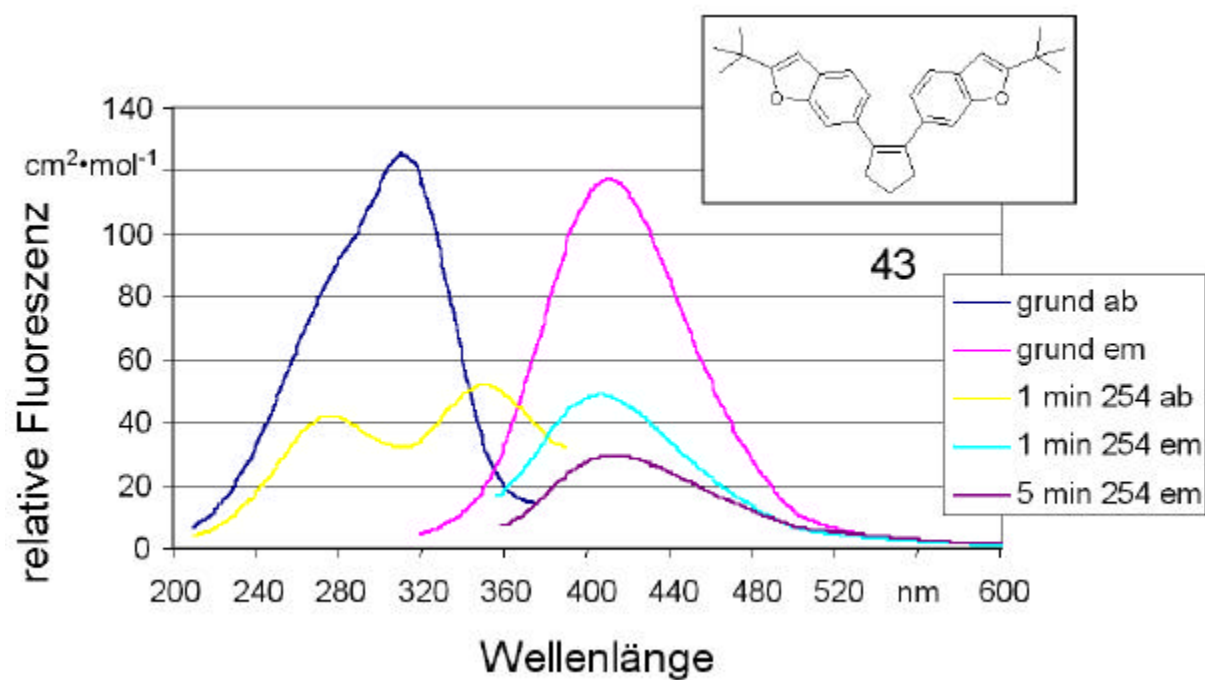


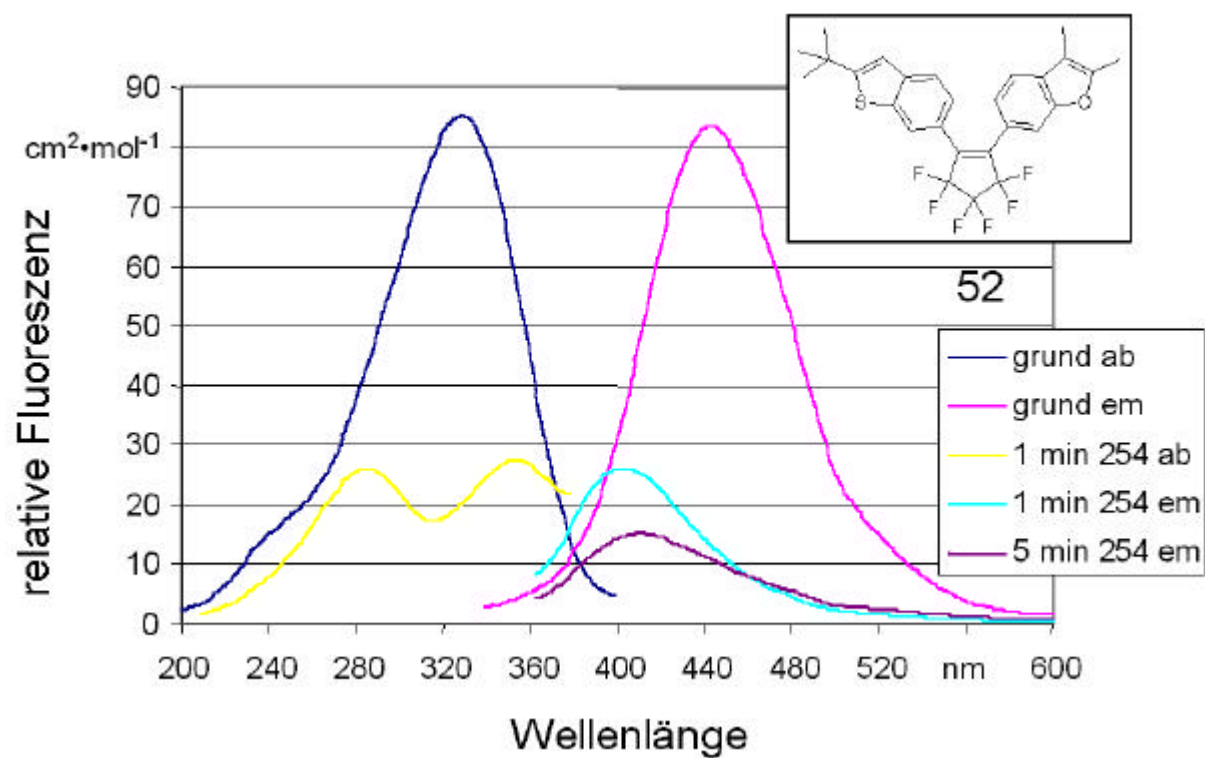
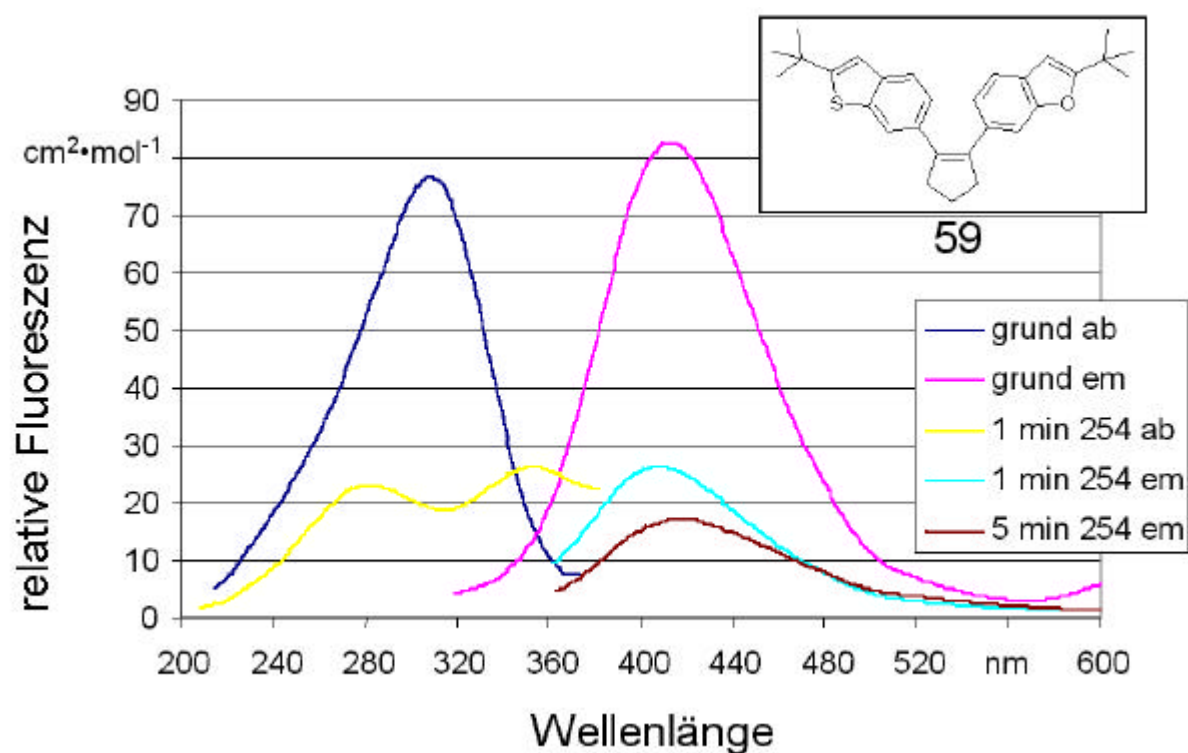


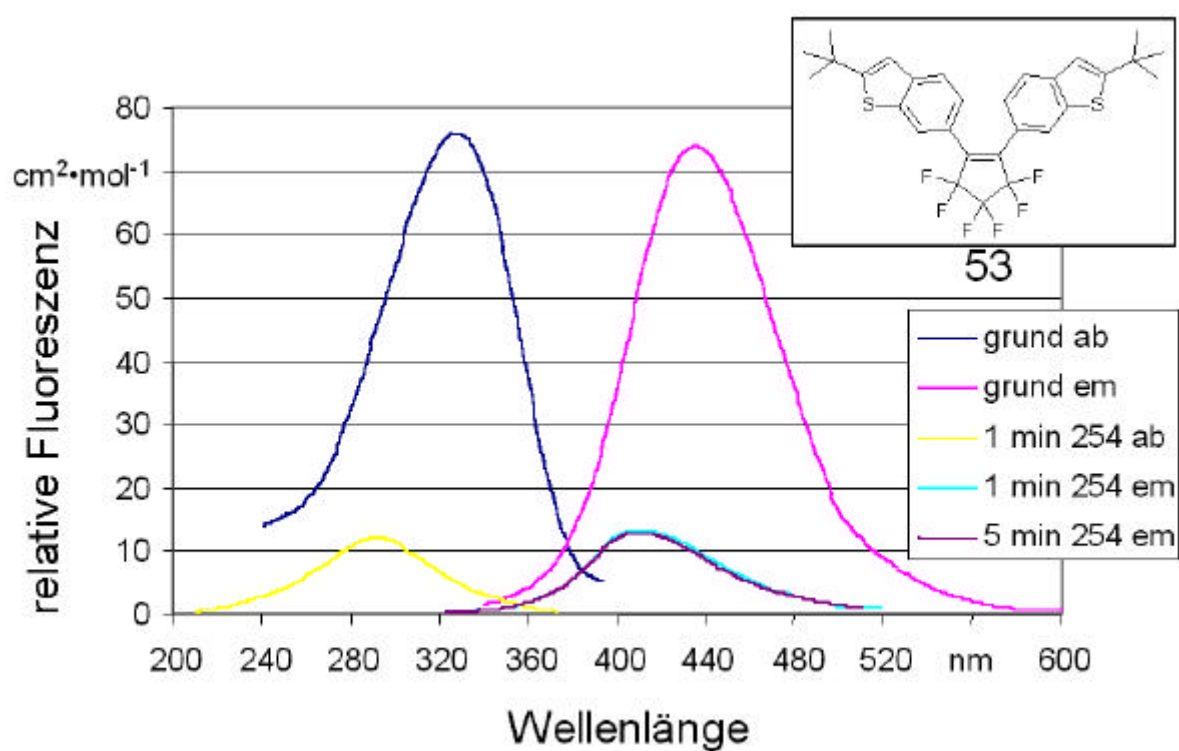
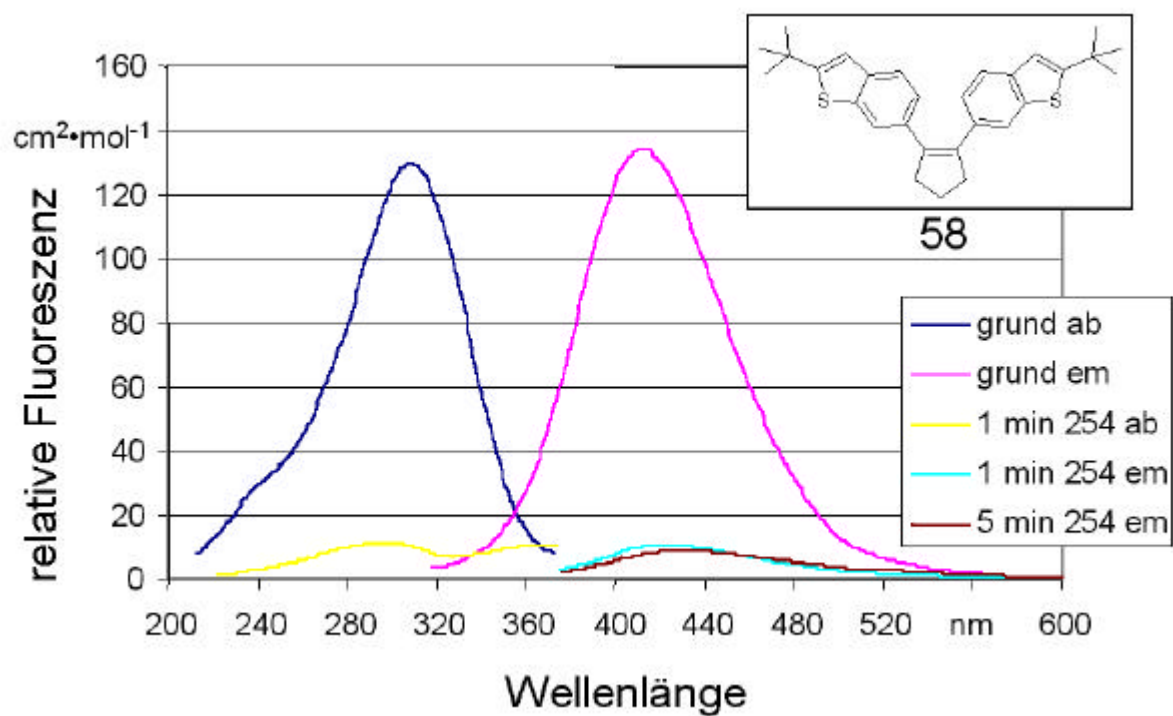
### 13. Anhang C: Fluoreszenz-Spektren

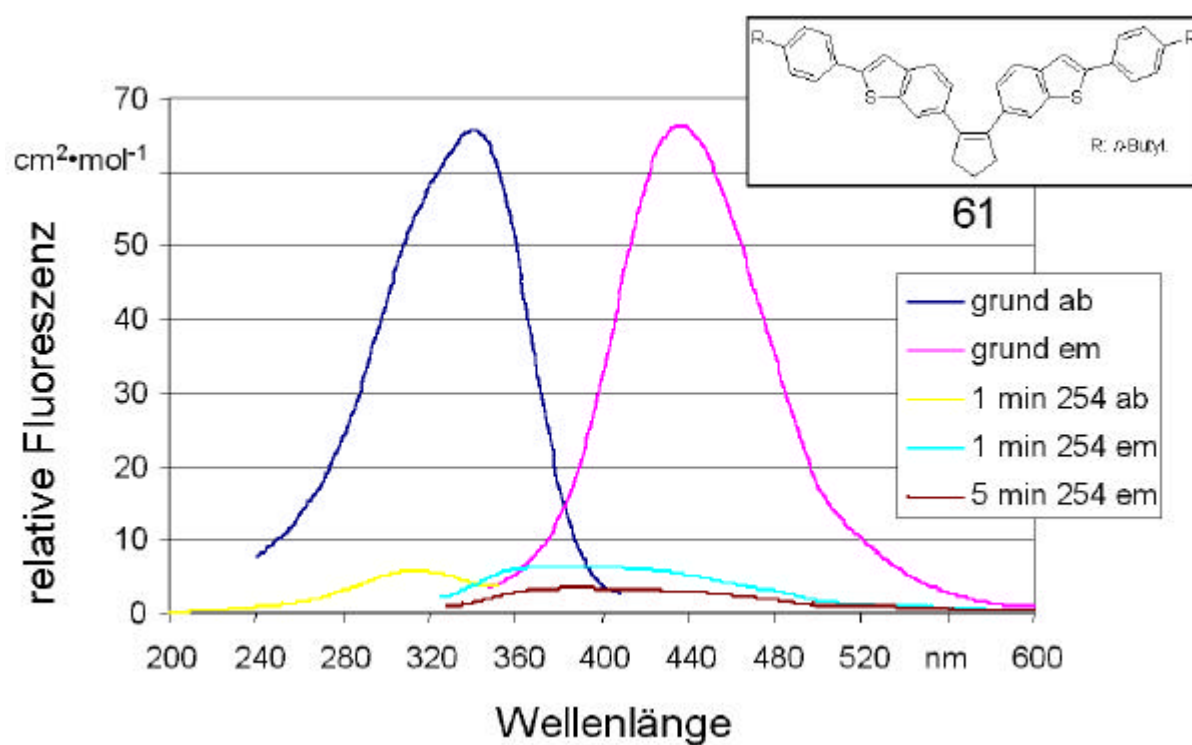
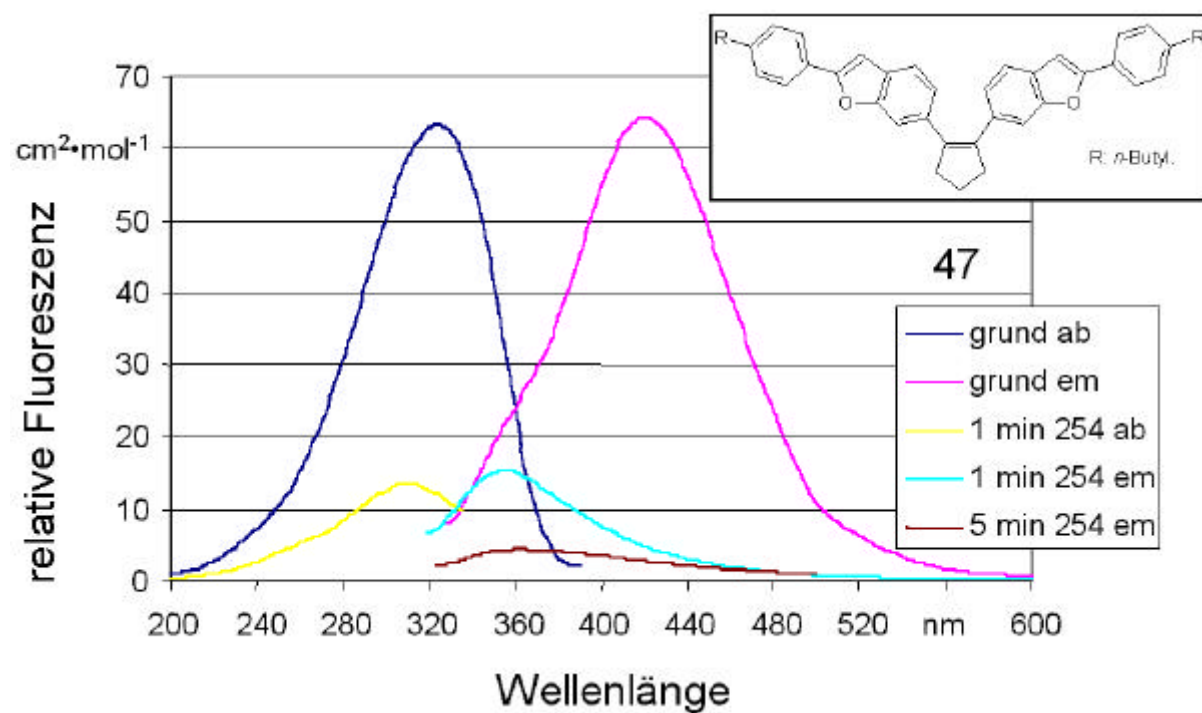
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>43</b> ).....	162
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>51</b> ).....	162
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>59</b> ).....	163
1-(2'- <i>tert</i> -Butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl),2-(2',3'-di-methylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>52</b> )..	163
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>58</b> ).....	164
1,2-Bis(2'- <i>tert</i> -butylbenzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)perfluorocyclopenten ( <b>53</b> ).....	164
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]furan-6'-yl)cyclopenten ( <b>47</b> ).....	165
1,2-Bis(2'-[4''- <i>n</i> -butylphenyl]-benzo[ <i>b</i> ]thien-6'-yl)cyclopenten ( <b>61</b> ).....	165

<u>Kürzel im Spektrum:</u>	<u>Fluoreszenz:</u>
"grund ab"	Absorptionsspektrum ohne Bestrahlung
"grund em"	Emissionsspektrum ohne Bestrahlung
"1 min 254 ab"	Absorptionsspektrum nach 1 minütiger Bestrahlung bei 254 nm
"1 min 254 em"	Emissionsspektrum nach 1 minütiger Bestrahlung bei 254 nm
"5 min 254 em"	Emissionsspektrum nach 5 minütiger Bestrahlung bei 254 nm



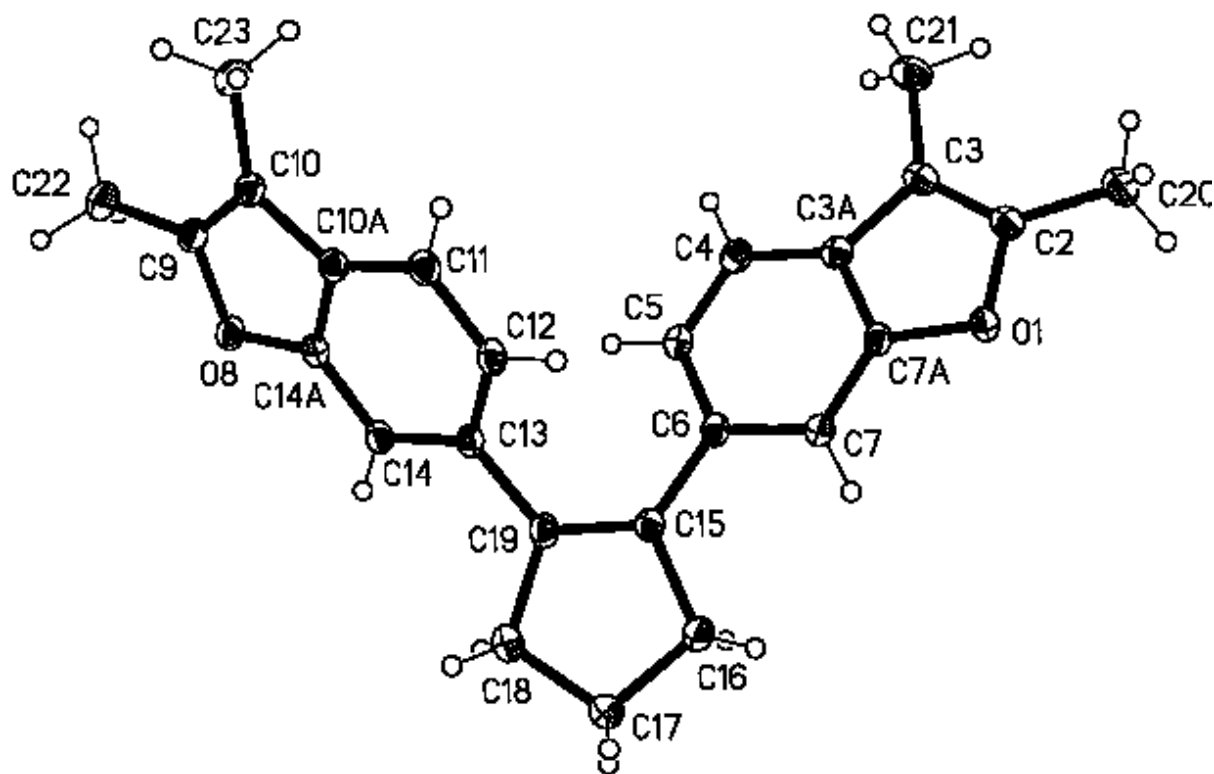






## 14. Anhang D: Röntgenstrukturen

### 14.1. 1,2-Bis(2',3'-di-methylbenzo[b]furan-6'-yl)cyclopenten (57)



Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

$P2_1/n$

Zelldimensionen

$a = 11.0635(11) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$b = 10.2624(8) \text{ \AA}$

$\beta = 99.540(4)^\circ$

$c = 16.9381(14) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

Volumen, Z

$1896.5(3) \text{ \AA}^3, 4$

**Bindungslängen in [Å]:**

O(1)-C(7A)	1.3727(13)	C(16)-C(17)	1.5330(18)
O(1)-C(2)	1.3970(15)	C(17)-C(18)	1.5317(19)
C(2)-C(3)	1.3478(18)	C(18)-C(19)	1.5133(18)
C(2)-C(20)	1.4830(17)	C(19)-C(13)	1.4916(19)
C(3)-C(3A)	1.4431(17)	O(8)-C(14A)	1.3697(17)
C(3)-C(21)	1.5000(18)	O(8)-C(9)	1.3972(17)
C(3A)-C(7A)	1.3901(17)	C(9)-C(10)	1.348(2)
C(3A)-C(4)	1.3960(17)	C(9)-C(22)	1.486(2)
C(4)-C(5)	1.3868(17)	C(10)-C(10A)	1.444(2)
C(5)-C(6)	1.4131(17)	C(10)-C(23)	1.506(2)
C(6)-C(7)	1.4046(16)	C(10A)-C(14A)	1.393(2)
C(6)-C(15)	1.4794(16)	C(10A)-C(11)	1.4036(19)
C(7)-C(7A)	1.3855(17)	C(11)-C(12)	1.378(2)
C(15)-C(19)	1.3535(16)	C(12)-C(13)	1.420(2)
C(15)-C(16)	1.5153(17)	C(13)-C(14)	1.403(2)
		C(14)-C(14A)	1.385(2)

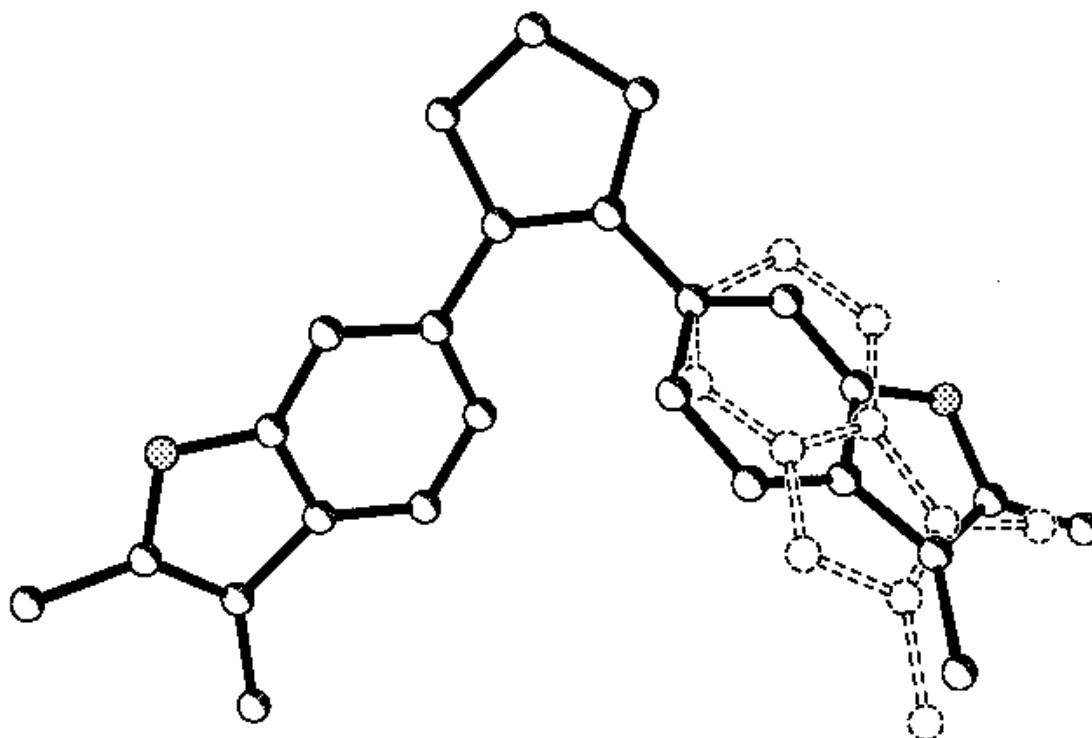
**Bindungswinkel in [°]:**

C(7A)-O(1)-C(2)	105.57(9)	C(15)-C(19)-C(18)	111.05(11)
C(3)-C(2)-O(1)	111.63(11)	C(13)-C(19)-C(18)	122.37(12)
C(3)-C(2)-C(20)	133.38(12)	C(14A)-O(8)-C(9)	105.48(13)
O(1)-C(2)-C(20)	114.99(11)	C(10)-C(9)-O(8)	111.98(15)
C(2)-C(3)-C(3A)	106.31(11)	C(10)-C(9)-C(22)	133.05(15)
C(2)-C(3)-C(21)	128.11(12)	O(8)-C(9)-C(22)	114.98(14)
C(3A)-C(3)-C(21)	125.51(12)	C(9)-C(10)-C(10A)	105.90(15)
C(7A)-C(3A)-C(4)	118.47(11)	C(9)-C(10)-C(23)	127.67(14)
C(7A)-C(3A)-C(3)	106.01(11)	C(10A)-C(10)-C(23)	126.43(16)
C(4)-C(3A)-C(3)	135.52(12)	C(14A)-C(10A)-C(11)	119.03(14)
C(5)-C(4)-C(3A)	118.56(11)	C(14A)-C(10A)-C(10)	106.20(14)
C(4)-C(5)-C(6)	122.59(11)	C(11)-C(10A)-C(10)	134.77(14)
C(7)-C(6)-C(5)	118.68(11)	C(12)-C(11)-C(10A)	118.21(13)
C(7)-C(6)-C(15)	119.86(10)	C(11)-C(12)-C(13)	122.57(14)
C(5)-C(6)-C(15)	121.39(10)	C(14)-C(13)-C(12)	118.95(13)

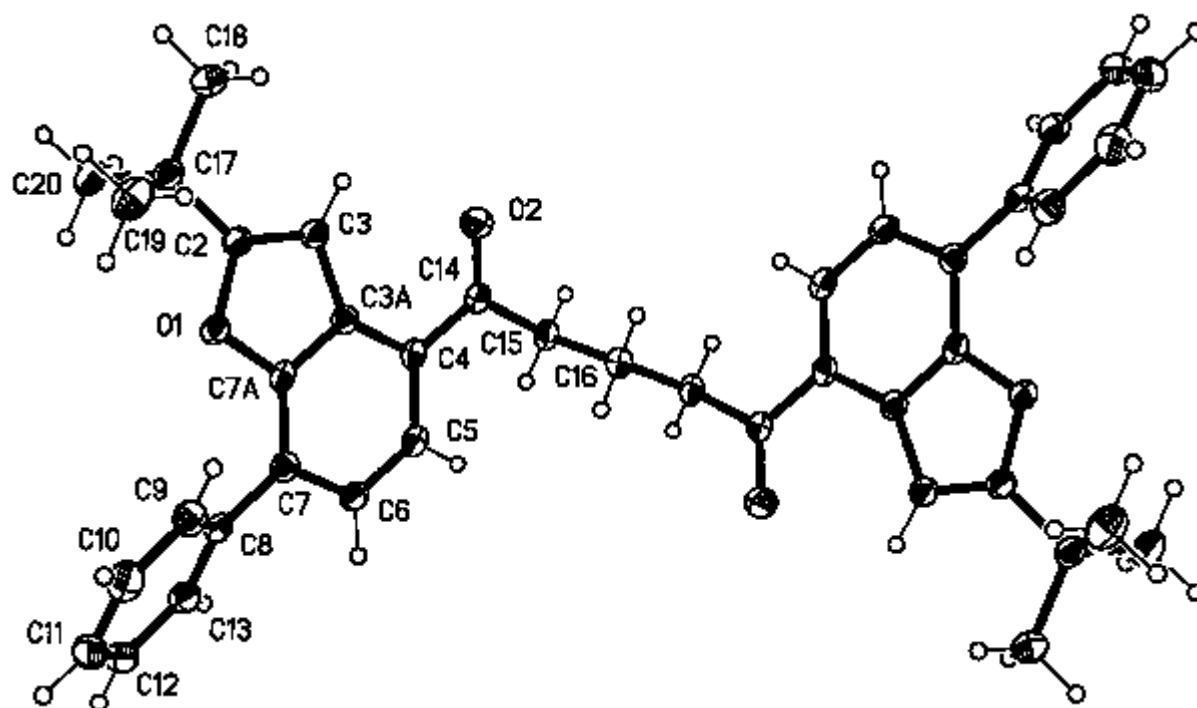
**Bindungswinkel in [°]:**

C(7A)-C(7)-C(6)	117.45(11)	C(14)-C(13)-C(19)	119.95(15)
O(1)-C(7A)-C(7)	125.35(11)	C(12)-C(13)-C(19)	121.10(13)
O(1)-C(7A)-C(3A)	110.47(10)	C(14A)-C(14)-C(13)	117.48(14)
C(7)-C(7A)-C(3A)	124.18(11)	O(8)-C(14A)-C(14)	125.90(15)
C(19)-C(15)-C(6)	128.41(11)	O(8)-C(14A)-C(10A)	110.43(16)
C(19)-C(15)-C(16)	110.98(11)	C(14)-C(14A)-C(10A)	123.65(14)
C(6)-C(15)-C(16)	120.44(10)		
C(15)-C(16)-C(17)	104.44(10)		
C(18)-C(17)-C(16)	105.78(10)		
C(19)-C(18)-C(17)	103.90(10)		
C(15)-C(19)-C(13)	126.57(12)		

**57** im geschalteten, bestrahlten Zustand (gestrichelte Struktur):





14.2. 1,5-Di-(2'-*tert*-butyl-7'-phenyl-benzo[*b*]furan-4'-yl)-pentan-1,5-dion (49)

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

C2/c

Zelldimensionen

 $a = 18.230(2) \text{ \AA}$  $\alpha = 90^\circ$  $b = 9.9749(12) \text{ \AA}$  $\beta = 98.892(5)^\circ$  $c = 17.778(2) \text{ \AA}$  $\gamma = 90^\circ$ 

Volumen, Z

 $3193.8(6) \text{ \AA}^3, 4$ **Bindungslängen in [Å]:**

O(1)-C(7A)	1.3759(12)	C(7)-C(8)	1.4848(15)
O(1)-C(2)	1.3880(13)	C(8)-C(13)	1.3947(16)
O(2)-C(14)	1.2194(14)	C(8)-C(9)	1.3978(17)
C(2)-C(3)	1.3513(16)	C(9)-C(10)	1.3882(17)
C(2)-C(17)	1.5055(15)	C(10)-C(11)	1.3863(18)

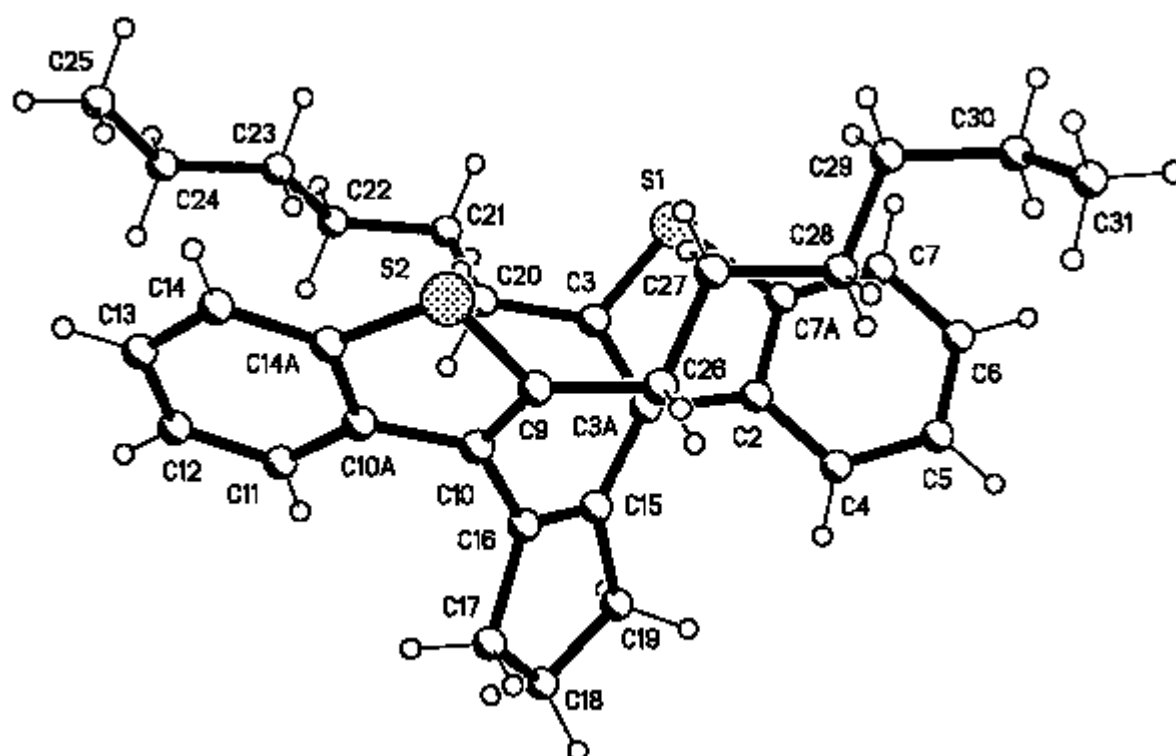
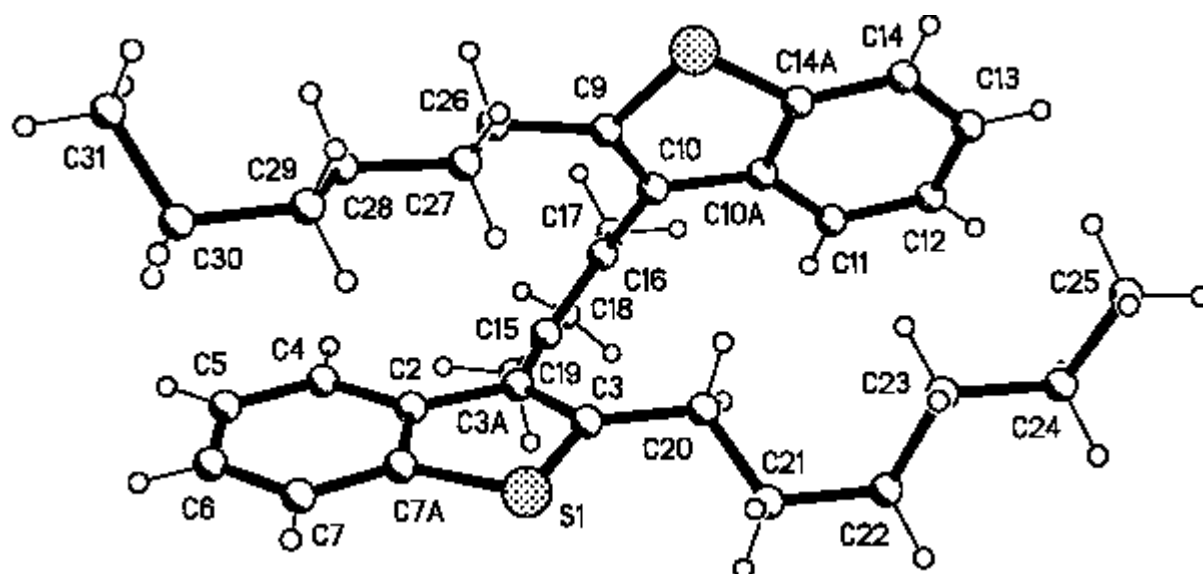
**Bindungslängen in [Å]:**

C(3)-C(3A)	1.4407(15)	C(11)-C(12)	1.3847(19)
C(3A)-C(7A)	1.3956(15)	C(12)-C(13)	1.3899(17)
C(3A)-C(4)	1.4136(15)	C(14)-C(15)	1.5162(15)
C(4)-C(5)	1.3964(15)	C(15)-C(16)	1.5369(14)
C(4)-C(14)	1.4882(15)	C(17)-C(18)	1.5297(16)
C(5)-C(6)	1.3948(16)	C(17)-C(19)	1.5310(18)
C(6)-C(7)	1.3984(15)	C(17)-C(20)	1.5355(16)
C(7)-C(7A)	1.3939(15)		

**Bindungswinkel in [°]:**

C(7A)-O(1)-C(2)	105.96(8)	C(13)-C(8)-C(9)	118.73(11)
C(3)-C(2)-O(1)	111.18(9)	C(13)-C(8)-C(7)	120.84(11)
C(3)-C(2)-C(17)	133.76(10)	C(9)-C(8)-C(7)	120.41(10)
O(1)-C(2)-C(17)	114.98(9)	C(10)-C(9)-C(8)	120.64(11)
C(2)-C(3)-C(3A)	107.05(10)	C(11)-C(10)-C(9)	120.06(12)
C(7A)-C(3A)-C(4)	118.92(10)	C(12)-C(11)-C(10)	119.80(11)
C(7A)-C(3A)-C(3)	105.34(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120.35(11)
C(4)-C(3A)-C(3)	135.71(10)	C(12)-C(13)-C(8)	120.40(12)
C(5)-C(4)-C(3A)	116.98(10)	O(2)-C(14)-C(4)	120.87(10)
C(5)-C(4)-C(14)	122.95(10)	O(2)-C(14)-C(15)	119.39(10)
C(3A)-C(4)-C(14)	120.06(10)	C(4)-C(14)-C(15)	119.67(9)
C(6)-C(5)-C(4)	122.28(10)	C(14)-C(15)-C(16)	110.39(10)
C(5)-C(6)-C(7)	121.96(10)	C(15)#1-C(16)-C(15)	112.50(13)
C(7A)-C(7)-C(6)	114.78(10)	C(2)-C(17)-C(18)	109.05(9)
C(7A)-C(7)-C(8)	122.55(10)	C(2)-C(17)-C(19)	110.03(9)
C(6)-C(7)-C(8)	122.64(10)	C(18)-C(17)-C(19)	110.84(10)
O(1)-C(7A)-C(7)	124.50(10)	C(2)-C(17)-C(20)	108.36(9)
O(1)-C(7A)-C(3A)	110.47(9)	C(18)-C(17)-C(20)	109.30(10)
C(7)-C(7A)-C(3A)	125.02(10)	C(19)-C(17)-C(20)	109.22(10)

Symmetrieoperator: -x,y,-z+1/2

14.3. 1,2-Bis(2'-*n*-hexylbenzo[*b*]thien-3'-yl)cyclopenten (**34**)

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 14.012(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.701(3) Å	$\beta = 104.156(6)^\circ$
	c = 14.802(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	2755.3(9) Å <sup>3</sup> , 4	

**Bindungslängen in [Å]:**

S(1)-C(7A)	1.7357(15)	C(11)-C(12)	1.383(2)
S(1)-C(3)	1.7455(14)	C(12)-C(13)	1.400(2)
S(2)-C(14A)	1.7342(15)	C(13)-C(14)	1.377(2)
S(2)-C(9)	1.7473(14)	C(14)-C(14A)	1.397(2)
C(2)-C(4)	1.4002(19)	C(15)-C(16)	1.3448(18)
C(2)-C(7A)	1.4119(18)	C(15)-C(19)	1.5201(18)
C(2)-C(3A)	1.4526(19)	C(16)-C(17)	1.5217(18)
C(3)-C(3A)	1.3675(19)	C(17)-C(18)	1.490(2)
C(3)-C(20)	1.503(2)	C(18)-C(19)	1.496(2)
C(3A)-C(15)	1.4784(18)	C(20)-C(21)	1.524(2)
C(4)-C(5)	1.388(2)	C(21)-C(22)	1.526(2)
C(5)-C(6)	1.403(2)	C(22)-C(23)	1.538(2)
C(6)-C(7)	1.378(2)	C(23)-C(24)	1.523(2)
C(7)-C(7A)	1.401(2)	C(24)-C(25)	1.514(2)
C(9)-C(10)	1.3668(19)	C(26)-C(27)	1.5340(19)
C(9)-C(26)	1.499(2)	C(27)-C(28)	1.525(2)
C(10)-C(10A)	1.4536(19)	C(28)-C(29)	1.525(2)
C(10)-C(16)	1.4814(18)	C(29)-C(30)	1.527(2)
C(10A)-C(11)	1.4036(19)	C(30)-C(31)	1.516(3)
C(10A)-C(14A)	1.4099(19)		

**Bindungswinkel in [°]:**

C(7A)-S(1)-C(3)	91.87(7)	C(14A)-C(10A)-C(10)	112.23(12)
C(14A)-S(2)-C(9)	91.77(7)	C(12)-C(11)-C(10A)	119.32(14)
C(4)-C(2)-C(7A)	118.14(13)	C(11)-C(12)-C(13)	120.99(15)
C(4)-C(2)-C(3A)	129.95(12)	C(14)-C(13)-C(12)	120.87(14)
C(7A)-C(2)-C(3A)	111.86(12)	C(13)-C(14)-C(14A)	118.37(14)
C(3A)-C(3)-C(20)	128.18(12)	C(14)-C(14A)-C(10A)	121.65(13)
C(3A)-C(3)-S(1)	112.50(11)	C(14)-C(14A)-S(2)	127.13(11)
C(20)-C(3)-S(1)	119.31(10)	C(10A)-C(14A)-S(2)	111.22(10)
C(3)-C(3A)-C(2)	112.47(12)	C(16)-C(15)-C(3A)	127.80(12)
C(3)-C(3A)-C(15)	124.26(13)	C(16)-C(15)-C(19)	110.96(11)
C(2)-C(3A)-C(15)	123.24(12)	C(3A)-C(15)-C(19)	121.20(11)
C(5)-C(4)-C(2)	120.02(13)	C(15)-C(16)-C(10)	128.61(12)
C(4)-C(5)-C(6)	120.70(14)	C(15)-C(16)-C(17)	110.83(12)
C(7)-C(6)-C(5)	120.77(14)	C(10)-C(16)-C(17)	120.56(12)
C(6)-C(7)-C(7A)	118.31(14)	C(18)-C(17)-C(16)	104.13(12)
C(7)-C(7A)-C(2)	122.05(13)	C(17)-C(18)-C(19)	108.91(13)
C(7)-C(7A)-S(1)	126.65(11)	C(18)-C(19)-C(15)	104.04(12)
C(2)-C(7A)-S(1)	111.28(11)	C(3)-C(20)-C(21)	115.13(12)
C(10)-C(9)-C(26)	128.79(12)	C(20)-C(21)-C(22)	113.02(13)
C(10)-C(9)-S(2)	112.75(11)	C(21)-C(22)-C(23)	115.72(13)
C(26)-C(9)-S(2)	118.45(10)	C(24)-C(23)-C(22)	112.85(13)
C(9)-C(10)-C(10A)	112.02(12)	C(25)-C(24)-C(23)	114.51(14)
C(9)-C(10)-C(16)	125.56(13)	C(9)-C(26)-C(27)	112.61(11)
C(10A)-C(10)-C(16)	122.39(12)	C(28)-C(27)-C(26)	112.93(11)
C(11)-C(10A)-C(14A)	118.79(13)	C(29)-C(28)-C(27)	112.09(12)
C(11)-C(10A)-C(10)	128.96(12)	C(28)-C(29)-C(30)	114.39(13)
		C(31)-C(30)-C(29)	113.97(13)

## 15. Literaturverzeichnis

- [1] G. Kindl, W. Raab, *Licht und Haut*, Govi Verlag, Frankfurt/M **1993**.
- [2] S. Schauder, A. Schrader, H. Ippen, *Göttinger Liste 1996*, Blackwell Wissenschaft, Berlin **1996**.
- [3] J. D. Simon, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 307-313.
- [4] R. P. Sinha, D.-P. Häder, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, 1 (4), 225-236.
- [5] G. Seybold, *Lichtschutzmittel für Kosmetika und Kunststoffe*, in *Effektstoffe*, BASF, **1997**.
- [6] F. Urbach, *Ed. Biological Responses to Ultraviolet A Radiation*, Valdenmar, Overland Park, KS, **1992**.
- [7] R. J. Araujo, N. F. Borelli, *Photochromatic Glasses*, in D. R. Uhlmann und N. J. Kreidl, *Optical Properties of Glass*, Academic Press **1990**.
- [8] D. M. Trotter jr., *Photochrome und photosensitive Gläser*, in *Spektrum der Wissenschaft*, Digest: Moderne Werkstoffe **1991/6**.
- [9] R. M. Sayre, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1990**, 41, 103-109.
- [10] N. A. Shaath, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1987**, 82, 193-207.
- [11] C. G. J. Hayden et al., *Sunscreens: Toxicological Aspects*, in M. Roberts, K. Walters, *Dermal Absorption and Toxicity Assessment*, New York: Marcel Dekker **1998**.
- [12] M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, K. Uchida, *Tetrahedron* **1997**, 53 (36), 12263-12271.
- [13] J. C. Crano, R. Gulielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol. 1, Plenum Press, New York **1999**.
- [14] O. Brede, L. Goebel, T. Zimmermann, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 368-374.
- [15] K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 63, 1311-1315.
- [16] V. I. Minkin, V. N. Komissarov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 297, 205-212.

- [17] V. A. Kharlanov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, 122, 191-197.
- [18] V. A. Kharlanov, *Russian Journal of Organic Chemistry* **1999**, 35, (4), 606-607.
- [19] M. Irie, K. Sayo, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7671-7674.
- [20] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136-6139.
- [21] H. Miyasaka, S. Araki, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 249-254.
- [22] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100 (5), 1685-1716.
- [23] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206-207.
- [24] Z.-N. Huang, B.-A. Xu, S. Jin, M.-G. Fan, *Synthesis* **1998**, 1093-1094.
- [25] W. Grahn, M. Beckmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513-1524.
- [27] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chemistry Letters* **1999**, 63-64.
- [28] S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamanda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (37), 8450-8456.
- [29] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur.J.* **1995**, 1 (5), 275-284.
- [30] L. N. Lucas, J. H. Esch, R. M. Kellog, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2313-2314.
- [31] Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 789-795.
- [32] T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2123-2124.
- [33] Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 202-207.
- [34] G. Schwedt, *Fluorimetrische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.

- [35] Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen **1951**.
- [36] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, DVW, Berlin **1991**.
- [37] R. S. Becker, *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*, John Wiley & Sons, New York/London **1969**.
- [38] J. N. Demas, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 803-808.
- [39] N. G. Kundu, M. Pal, J. S. Mahanty, M. De, *J. Chem. Soc., Perkin 1* **1997**, 2815-2820.
- [40] H. Sashida, *Synth. Commun.* **1998**, 28 (4), 713-727.
- [41] A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi, *Synthesis* **1984**, 571-572.
- [42] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- [43] D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* **1974**, 633-651.
- [44] R. Beugelmans, H. Ginsburg, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 508-509.
- [45] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519.
- [46] D. R. McKean, G. Parrinello, A. F. Renaldo, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 422-424.
- [47] M. Pathak, *J. Am. Acad. Dermatol.* **1982**, 7, 285-312.
- [48] A. Watkinson, K. Brain, K. Walters, J. Hadgraft, *Int. J. Cosmet. Sci.* **1992**, 14, 265-275.
- [49] E. Patrick, H. Maibach, *Dermatotoxicology*, in A. Hayes, *Principles and Methods of Toxicology*, New York: Raven Press **1994**.
- [50] D. R. Arnold, C. P. Hadjiantoniou, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1970-1984.
- [51] L. N. Lucas, J. J. D. Jong, J. H. Esch, R. M. Kellog, B. L. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155-166.
- [52] H. Heaney, *Comp. Org. Syn.* **1991**, 2, 733-752, 753-768.



- [53] L. N. Lucas, J. H. Esch, R. M. Kellog, B. L.. Feringa, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 1775-1778.
- [54] J. J. Li, G. D. Anderson, *J. Med. Chem.* **1995**, 4570-4578.
- [55] Y. Yokoyama, N. Hosoda, Y. T. Osano, C. Sasaki, *Chem. Lett.* **1998**, 1093-1094.
- [56] G. M. Robertson, *Comp. Org. Syn.* **1991**, 3, 583-595.
- [57] J. E. Mc Murry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513-1524.

## Lebenslauf

### **Persönliche Daten:**

Name: Matthias Beckmann  
Geburtstag: 22. Juni 1970  
Geburtsort: Hildesheim  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung:**

1976 - 1980: Grundschule in Harsum  
1980 - 1982: Orientierungsstufe an der Don-Bosco-Schule in Hildesheim  
1982 - 1991: Gymnasium Josephinum in Hildesheim  
28. Mai 1991: Abitur

### **Zivildienst:**

1991 - 1992: Bernwardskrankenhaus in Hildesheim

### **Hochschulstudium:**

1992 - 1998 Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig  
10. Januar 1995: Diplomvorprüfung  
25. Dezember 1998: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
Thema der Diplomarbeit: Hocharylierte Anthracene und Triptycene, Synthese und linear optisches Verhalten  
Betreuer: Prof. Dr. W. Grahn

seit Mai 1998: Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft (bzw. später Mitarbeiter) am Institut für Organische Chemie und am Institut für Hochfrequenztechnik an der Technischen Universität Braunschweig

seit Dezember 1999: Anfertigung der Dissertationsarbeit am Institut für Organische Chemie bei Prof. Dr. W. Grahn

### **Allgemeine Veröffentlichungen:**

M. Brandes, P. Makedonski, M. Beckmann, M. Kröner, H.-H. Johannes, S. Wiese, W. Kowalsky, GESA-Symposium VDI Berichte Nr. 1757, Braunschweig 2003, 167-174: *Neue Konzepte für faseroptische Chloridsensoren in der Bauwerksüberwachung.*

M. Brandes, P. Makedonski, M. Beckmann, M. Kröner, H.-H. Johannes, S. Wiese, W. Kowalsky, 4<sup>th</sup> Int. Workshop on Structural Health Monitoring, Stanford CA 2003, angenommen: *New Designs of Fiber-Optical Sensors in Structural Health Monitoring.*